

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(Mention Sciences)

par

Louis BOURGEOIS

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

1^{re} Thèse : Réactivité et Structure des amines
primaires.

2^e Thèse : Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 30^e Octobre 1936 devant la Commission d'examen

MM. A. TRAVERS, Président

G. VAVON

R. CORNUBERT } Examineurs

PARIS

LES PRESSES MODERNES

96, Galerie Beaujolais

1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(Mention Sciences)

par

Louis BOURGEOIS

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

1^{re} Thèse : Réactivité et Structure des amines
primaires.

2^e Thèse : Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 30 Octobre 1936 devant la Commission d'examen

MM. A. TRAVERS, Président

G. VAVON

R. CORNUBERT

} Examinateurs



PARIS

LES PRESSES MODERNES

96, Galerie Beaujolais

—
1936

UNIVERSITÉ DE NANCY -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT

Assesseur : M. GAIN

Doyen honoraire : M. LEAU

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. FÉRÉE
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL

Professeurs :

MM. GUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
N	Chimie.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON .	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLERMANN	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
CHEVALLIER	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.

Maîtres de Conférences :

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de Cours :

M. DUBREIL

Analyse supérieure.

Secrétaire : M. BERTRAND



A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

Monsieur G. VAVON

Professeur à la Sorbonne

Respectueux hommage.

AVANT-PROPOS

Ce travail m'a été inspiré par mon Maître M. G. VAVON, Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Paris et effectué sous sa bienveillante direction à l'Institut Chimique de Nancy.

C'est pour moi un devoir des plus agréables que de rappeler ici l'intérêt et la sollicitude avec lesquels il n'a cessé de suivre mes recherches au cours des trois années passées à son laboratoire, les conseils éclairés dont il m'a gratifié et les encouragements incessants qu'il m'a procurés aux heures difficiles.

Qu'il me permette de l'assurer ici de ma respectueuse et profonde reconnaissance.

Je ne peux passer sous silence la grande bienveillance dont m'a toujours entouré M. TRAVERS, Directeur de l'Institut chimique, pendant mon séjour à l'Ecole de Nancy. Je l'en remercie bien vivement.

Je remercie M. CORNUBERT, Doyen de la Faculté des Sciences, d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à la Société des Usines MICHELIN, dont la gracieuse subvention m'a permis de mener à bien ce travail.

INTRODUCTION

La notion d'empêchement stérique a été précisée et développée par KEHRMANN. Quand au voisinage d'une fonction on remplace un hydrogène par un radical, les réactions de la fonction sont entravées par suite de l'encombrement apporté par ce radical. Il se traduit par une protection de la fonction contre les molécules du réactif qui doivent l'atteindre pour réagir.

Dans cette conception l'effet mécanique est seul mis en jeu. D'autres théories ont été proposées, par exemple des échanges de forces entre le radical et la fonction ou la déformation de l'angle des valences. En somme on fait intervenir une action chimique du radical.

Quand on fait appel à des radicaux dont l'individualité chimique est peu marquée, tels les radicaux alcoyles, l'effet mécanique apporte une explication suffisante aux constatations faites aux cours des réactions auxquelles sont soumis les corps envisagés. On peut citer l'éthérification des alcools par les acides faibles organiques, avec ou sans catalyseur, la saponification des éthers-sels, etc...

M. VAVON a eu l'idée d'appliquer ceci aux corps cycliques en vue de déterminer leur isomérisie cis-trans. Etant donné que dans la structure cis la fonction est plus rapprochée des radicaux et autres constituants de la molécule que dans la forme trans, il était naturel de penser que ces isomères allaient se comporter différemment dans les diverses réactions.

M. VAVON et ses élèves ont ainsi appliqué cette notion d'empêchement stérique dans la série des alcools secondaires cyclopentaniques et cyclohexaniques, en examinant leurs réactions caractéristiques où cette théorie a fait ses preuves : éthérification par les acides organiques, saponification de leurs éthers-sels, formation des phényluréthanes, condensation avec les magnésiens.

Une étude analogue a été amorcée dans la famille des amines par le travail de notre camarade CHILLOUET. Il était donc nécessaire de faire quelques recherches pour déterminer comment ce facteur stérique agissait sur la fonction amine,

Il fallait chercher une relation entre la structure, la nature du radical attaché au groupe amino et la réactivité de ce dernier et voir quelles réactions se trouvaient particulièrement influencées par ce facteur.

Tel a été le but du présent travail.

Cette étude n'est d'ailleurs pas la première faite dans ce sens. La littérature nous montre des exemples nombreux où les auteurs se sont efforcés de faire un parallèle entre la réactivité et la structure de ces corps.

MENSCHUTKIN (1) étudie l'action des bromures d'allyle sur quelques amines grasses et montre l'influence de la ramification du radical carboné à la jonction carbone-azote.

Des radicaux de poids moléculaire croissant jouent en somme le même rôle s'ils sont linéaires ; au contraire deux radicaux isomères se comportent tout autrement du fait de leur structure différente et influent nettement sur la marche de la réaction.

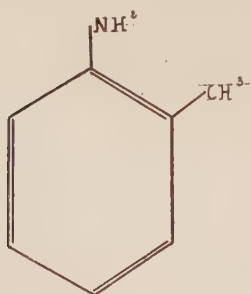
Exemple :

butylamine normale : $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—NH}^2$ vitesse : 3.886

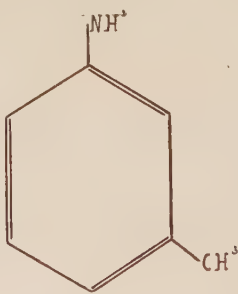
pseudobutylamine : $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \diagdown \\ \text{C—NH}^2 \end{array}$ vitesse : 314.

En série aromatique, il montre qu'un substituant placé en ortho sur l'aniline par exemple influe sur la vitesse de réaction bien plus qu'en méta ou en para.

Exemple : le bromure d'allyle réagissant sur les toluidines dans l'acétone donne les vitesses suivantes :



o.toluidine.
863



m.toluidine
1736



p.toluidine
2756

(1) MENSCHUTKIN : B., 1897, t. 30, pp. 2775 et 2967.

Par la suite PEACOCK (2) dans l'étude de l'action du chlorure de benzyle sur les toluidines et chloranilines arrive à de semblables conclusions.

EFFRONT (3) faisant agir les méthylpseudobutylanilines 2-4 et 2-6 sur l'iodure de méthyle, constate l'inertie complète de la seconde, montrant ainsi l'influence de la place et la ramification du radical.

Il ressort des travaux de THOMAS (4) sur l'action des bromures d'allyle et de benzyle sur les amines tertiaires que l'on doit pour conclure, envisager la superposition de 2 facteurs, l'un stérique, l'autre polaire montrant ainsi la relation entre la structure et la constante d'affinité de la base.

Dans le présent travail nous avons envisagé l'étude d'une série d'amines primaires, les unes grasses, les autres aromatiques, dans leur comportement vis-à-vis de réactifs dont l'action est connue et définie.

En ce qui concerne les amines grasses nous avons choisi quatre heptylamines isomères : aminoheptane normal, amino-4-heptane, diméthyl-2-4-amino-3-pentane et éthyl-3-amino-3-pentane ; nous leur avons opposé : les bromures de benzyle et de 2-4-6 triméthylbenzyle, obtenant ainsi des amines secondaires, le pipéronal donnant une base de SCHIFF, l'oxalate dibenzylque formant une amide.

En série aromatique nous avons pris l'aniline et quelques homologues ou dérivés : o. et p. toluidines, o. et p. pseudobutylanilines, o. et p. nitranilines, mésidine ou 2-4-6 triméthylaniline. Elles ont été condensées sur les deux bromures précédents, l'aldéhyde salicylique, l'anhydride benzoïque.

Nous avons préparé tous ces corps à l'exception de ceux que l'on trouve dans le commerce et qu'il a suffi de purifier ; nous avons recherché et mis au point les méthodes de dosage permettant de suivre commodément les diverses réactions, nous avons tenté de dégager le sens de l'ensemble des résultats obtenus.

Au cours de l'exposé suivant on trouvera :

Chapitre I. — Les méthodes d'obtention des quatres amines aliphatiques.

Chapitre II. — L'étude de l'oximation des dipropyl et diisopropyl-cétones, mises en œuvre dans la préparation précédente.

(2) PEACOCK : *Chem. Soc.*, 1924, t. 125 p. 1975.

(3) EFFRONT : *Ber.*, 1884, t. 17, p. 2346.

(4) THOMAS : *Chem. Soc.*, 1911, t. 103, p. 594.

Chapitre III. — L'étude de la réactivité des amines ci-dessus en fonction de leur structure.

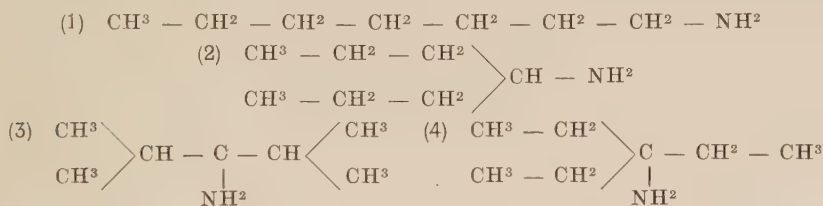
Chapitre IV. — Les méthodes d'obtention des amines aromatiques.

Chapitre V. — Leur étude au point de vue cinétique et la mise en relief de l'action d'un facteur polaire, d'un facteur stérique et du solvant.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES AMINES ALIPHATIQUES

Comme il a été mentionné dans l'introduction, nous avons en série grasse, limité notre étude aux heptylamines primaires dont quatre isomères ont été choisis, à savoir : (1) l'œnanthylamine ou heptylamine normale ou amino-heptane, (2) l' amino-4-heptane, (3) le diméthyl-2-4-amino-3-pentane, (4) l'éthyl-3-amino-3-pentane.



En considérant la structure de ces quatre corps dans l'espace situé autour du carbone rattaché à l'azote, nous voyons que dans le premier une seule chaîne linéaire en C⁶ s'y trouve, dans le second deux chaînes linéaires en C³, dans le troisième toujours deux chaînes en C³ mais ramifiées cette fois-ci, enfin dans la quatrième trois chaînes linéaires en C².

Par conséquent du premier au quatrième, l'encombrement croît autour du groupement fonctionnel amino.

Dans ce chapitre, nous donnerons les détails sur les préparations de ces différents corps.

œnanthylamine

La méthode utilisée a consisté à partir de l'œnanthol dont on a fait l'oxime, cette dernière réduite par l'hydrogène a engendré l'amine cherchée.

L'œnanthol du commerce est distillé à la colonne. Après élimination d'une tête, le liquide passe fixement à 155° sous la pression normale. On laisse une queue très faible tendant à passer plus haut. Il n'est pas nécessaire de faire une purification plus avancée du corps, d'autant plus qu'on a la facilité de le faire par la suite par oximation.

Oximation.

L'oxime de l'œnanthol a déjà été faite par WESTENBERGER (1) : A une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisé par la soude, il ajoute la quantité correspondante d'œnanthol en solution alcoolique. L'oxime se sépare en cristaux. Nous n'avons pas opéré exactement de la même façon, on verra dans le second chapitre qu'il est plus avantageux de faire comme il est indiqué, bien qu'ici l'oximation se faisant facilement il n'y ait pas lieu de prendre des précautions spéciales pour obtenir de bons résultats.

Un poids d'œnanthol dissous dans l'alcool est additionné peu à peu à une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine contenant la quantité équimoléculaire augmentée de 20 % environ. Quand tout est ajouté on a souvent deux couches qu'il suffit d'homogénéiser par addition d'alcool ; en présence de bleu de bromophénol on neutralise peu à peu l'acide libéré par la soude à 10 %, jusqu'à virage complet au bleu. On peut déjà se rendre compte que l'oximation de l'œnanthol se fait assez rapidement. Cependant pour parfaire la réaction on chauffe quelque temps au bain-marie avec un excès de soude. Au bout d'environ une heure on évapore l'alcool sous vide partiel, il se forme deux couches qu'on décante ; l'inférieure est formée par l'eau, en plus du chlorure de sodium, de l'hydroxylamine n'ayant pas réagi, elle contient une partie de l'oxime dissoute sous forme de sel de sodium, car on a affaire à une oxime d'aldéhyde donnant facilement un sel de soude. Il est donc nécessaire de la déplacer par un courant de CO_2 , on épuise le liquide devenu trouble à l'éther et la solution étherée est jointe à la couche supérieure primitive formée d'oxime et d'aldéhyde. On lave cette couche à l'eau, puis sèche sur CaCl_2 . L'œnanthol bouillant à 155° et son oxime à 196° il est tout naturel de soumettre le mélange à la distillation. On élimine donc une tête, puis quand la température s'élève un peu au-dessus de 100°, on fait lentement le vide, de cette façon l'œnanthol se trouve complètement enlevé, ayant entraîné avec lui un peu de son oxime.

(1) WESTENBERGER : *B.*, t. 16, p. 2992.

On continue alors la distillation sous vide, l'oxime passe à 102°-103° S/16^{mm} et cristallise. Ensuite on la fait recristalliser dans l'alcool et on obtient un corps fondant à 57°-58°

Dans le chapitre second de ce travail, on trouvera une étude de l'oximation de cette aldéhyde en fonction du Ph du milieu réactionnel.

Hydrogénation de l'oxime.

On a tenté sur elle l'essai que nous avons fait avec notre camarade CHILOUET sur la cyclohexanonoxime, c'est-à-dire l'hydrogénation par le platine en solution dans l'éther anhydre. L'hydrogénation a échoué, fait constaté dans d'autres cas semblables où le phénomène se répétait. Il est possible d'hydrogéner dans l'acide acétique, mais la méthode catalytique donne toujours l'amine primaire souillée par les secondaire et tertiaire. MM. SABATIER et MAILHE (2) le mentionnent aussi dans leurs hydrogénations d'oximes par le nickel. Il serait possible de préserver l'amine primaire contre une transformation en corps secondaire et tertiaire en hydrogénant en présence d'anhydride acétique, mais le retour du dérivé acétylé à l'amine est souvent laborieux.

MM. VAVON et KRAJCINOVIC (3) ont montré que par hydrogénation ménagée d'une oxime en milieu hydro-alcoolique chlorhydrique, on arrivait facilement à l'hydroxylamine primaire, l'acide chlorhydrique semblant faire jouer un rôle protecteur contre une transformation en dérivé secondaire. On a alors poussé l'hydrogénation à fond, pensant que HCl continuerait à protéger l'amine primaire. Les résultats n'ont pas été ceux attendus. En construisant les courbes d'hydrogénation on a remarqué une cassure très nette au moment où la quantité d'hydrogène correspondant à l'hydroxylamine était fixée. La vitesse de fixation reprend alors une valeur comparable à celle du début pour diminuer ensuite. Voici quelques résultats obtenus avec la cyclohexanonoxime :

20 gr. d'oxime dans 60^{cc} d'alcool et 100^{cc} d'acide chlorhydrique doivent absorber 8 l. d'hydrogène :

10 ^m — 1 ^l	18 ^m — 1 ^l	13 ^m — 1 ^l	17 ^m — 1 ^l
13 ^m — 1 ^l	12 ^m — 1 ^l	12 ^m — 1 ^l	12 ^m — 1 ^l
14 ^m — 1 ^l	10 ^m — 1 ^l	12 ^m — 1 ^l	10 ^m — 1 ^l
18 ^m — 1 ^l	lent ^t — 1 ^l	16 ^m — 1 ^l	lent ^t — 1 ^l

(2) SABATIER et MAILHE : *C. R.*, t. 140, p. 1692 ; *Bt.* (3), t. 33, p. 963.

(3) VAVON et KRAJCINOVIC : *Bt.*

Il apparaît que l'hydroxylamine se forme d'abord en entier puis s'hydrogène pour son propre compte en amine, elle reste en somme insensible à l'hydrogène tant qu'elle est en présence d'oxime.

Ceci est à rapprocher des résultats obtenus par M. VAVON dans l'hydrogénation de la carvone où les valeurs des rotations du milieu réactionnel montrent que la carvotanacétone formée dès le début ne commence à fixer l'hydrogène qu'une fois la carvone disparue.

Le platine fixerait l'hydrogène puis le céderait aux corps hydrogénables.

La carvone aurait une faculté d'absorption plus grande que la carvotanacétone si bien que cette dernière ne pourrait arracher l'hydrogène au platine qu'après la disparition de la carvone.

Un phénomène analogue se produirait ici. Si l'on fixe seulement une molécule d'hydrogène on obtient l'hydroxylamine, si l'on en fixe deux on a l'amine. Dans ce dernier cas il est nécessaire de poursuivre l'hydrogénation jusqu'au bout sans quoi on aurait comme impureté, non l'oxime de départ mais l'hydroxylamine, substance difficile à séparer de l'amine.

C'est pourquoi toutes les oximes préparées au cours de ce travail ont été hydrogénées par l'hydrogène naissant, on avait un meilleur rendement en amine primaire cherchée et on en traitait de plus grandes quantités à chaque fois.

L'hydrogénation d'une cétoxime se fait très bien par le sodium et l'alcool absolu. En ce qui concerne l'œnanthaldoxime on est arrêté par la facilité avec laquelle elle donne son dérivé sodé non hydrogénable. Il faut être en milieu constamment acide ; or une hydrogénation en milieu acétique donne un précipité d'acétate englobant les morceaux de sodium, rendant son attaque difficile et la reprise par l'eau dangereuse. Une hydrogénation dans l'alcool ordinaire donne de moins bons résultats qu'avec l'alcool absolu à cause de la soude produite qui donne les mêmes inconvénients que l'acétate. C'est pourquoi on a pris en fin de compte la méthode donnée par GOLDSCHMIDT (4) au moyen de l'amalgame de sodium et l'alcool-acétique ordinaire. L'amalgame employé était à 3 % préparé en malaxant des morceaux de sodium dans un mortier chaud contenant la quantité voulue de mercure. La réaction est extrêmement vive et se fait avec inflammation, on évite les projections et brûlures en recouvrant le mortier d'un morceau de carton d'amiante au travers duquel passe le pilon. Cet amalgame est un solide.

(4) GOLDSCHMIDT : *B.*, t. 20, p. 729.

On dissout alors l'oxime dans cinq fois son poids d'alcool ordinaire, tout en laissant tomber goutte à goutte la quantité nécessaire d'acide acétique on ajoute peu à peu l'amalgame de sodium. La réaction se fait calmement, vers la fin de l'opération l'alcool est envahi par une masse gélatineuse qui ne semble pas gêner l'attaque de l'amalgame ; on étend d'eau, extrait à l'éther pour enlever l'oxime non hydrogénée. On déplace l'amine par la soude, l'extrait à l'éther, sèche sur de la potasse et fait le chlorhydrate en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec. On fait cristalliser le chlorhydrate dans l'eau et par retour en arrière on obtient l'amine.

Toutes les amines grasses utilisées étaient facilement entraînables par les solvants en particulier l'éther. Il est bon de précipiter l'amine entraînée dans les têtes par un courant d'acide chlorhydrique.

L'œnanthylamine obtenue bouillait à 155° sous la pression normale.

Dérivé formylé.

Dans la suite de ce travail on avait besoin des dérivés formylés de chacune de nos amines. Ils ont été préparés d'une façon générale en chauffant plusieurs heures au bain d'huile vers 150° un mélange de l'amine avec deux fois la quantité théorique d'acide formique.

Pour l'œnanthylamine on lave l'huile obtenue avec de l'eau alcaline, puis la dissout dans l'éther, sèche sur CaCl_2 et distille. On a obtenu une huile distillant sous vide de 16 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ à 160°.

Dosage d'azote (DUMAS). Poids de substance : 0 gr. 2147. — Vol. lu : 18° 3 à 17°. — Pression corrigée : 743 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. — % N trouvé : 9,89. — Théorie : 9,78.

Amino-4-Heptane

Une méthode tout identique à la précédente nous a conduit à l'amine à partir de la dipropylcétone préparée au moyen de l'acide butyrique par décomposition catalytique à la thorine.

Acide butyrique.

L'acide butyrique a été préparé par la méthode de FOURNIER (5) : oxydation de l'alcool butylique normal par le permanganate de potassium en milieu alcalin. Cet auteur emploie dans ce but le permanga-

(5) FOURNIER : *C. R.*, t. 144, p. 333 ; *Bl.* (4), t. 5, p. 920.

nate en solution étendue et par conséquent est amené à manipuler de grandes quantités de liquide.

Dans notre cas la préparation a été faite en employant le permanganate solide. A chaque opération, 600 gr. de permanganate, 75 gr. de soude solide et 210 gr. d'alcool butylique étaient mélangés, la réaction était faite en présence de beaucoup de glace car elle a tendance à s'emballer.

La technique a été légèrement changée en mettant ensemble l'alcool, la glace et la soude puis en ajoutant peu à peu le permanganate par petites portions tout en agitant et refroidissant par la glace.

Les quantités d'acide obtenues à chaque opération ont été augmentées en mettant simplement au début la glace et la soude, puis en ajoutant peu à peu le permanganate et l'alcool, agitant après chaque addition et refroidissant constamment.

Le liquide obtenu ayant laissé déposer le bioxyde de manganèse, venant de la réduction du permanganate, est filtré puis évaporé au tiers. On ajoute ensuite 500 gr. d'acide sulfurique par opération, on le dilue dans de la glace. L'acide butyrique ainsi déplacé est extrait à l'éther. On sèche sur CaCl_2 , distille et obtient ainsi un produit donnant peu de têtes et passant à la colonne à 162° - 163° .

On a préparé ainsi 1220 gr. d'acide à partir de 1680 gr. d'alcool soit 73 % de rendement.

Dipropylcétone.

La décomposition catalytique de l'acide butyrique par la thorine à 350° engendre la dipropylcétone. Cette décomposition a lieu au four électrique ; il est muni d'un long tube de verre épais en pyrex ou en verre d'Iéna le dépassant d'environ 5 % à chaque extrémité. Un tube adducteur pénètre environ à 15 % et déverse l'acide par son extrémité effilée sur un tampon de coton d'amiante. La partie extérieure de ce tube possède à son intérieur et soudé à elle un autre petit tube effilé permettant d'apprécier le débit d'une ampoule à brome y déversant son contenu. Les vapeurs d'acide rencontrent alors la traînée de ThO_2 répartie dans la partie chauffée du tube.

L'ampèremètre marquant une intensité comprise entre $1^{\text{a}},8$ à 2^{a} , la température correspond, à blanc, à environ 420° . Il faut tenir compte de la chaleur absorbée par la vaporisation de l'acide et par la réaction. Le four étant ainsi réglé, le débit de 2 gouttes à la seconde environ, on obtient un fort dégagement de fumées blanches se condensant en un liquide jaune verdâtre.

Ce liquide est un mélange d'eau, d'acide et de cétone, pour les séparer nous faisons des lavages à la soude à 10 % en présence de phthaléine. La partie surnageante est relavée à l'eau pure, séchée et distillée. La partie aqueuse est gardée pour récupérer l'acide non transformé qui est repassé au four.

Dans la distillation, les têtes sont mises de côté pour être redistillées ensemble ultérieurement, le cœur passe à 144° et les queues sont soumises à un nouveau traitement à la soude qui donne encore de la cétone et de l'acide. Une centaine de grammes d'acide étaient traités à la fois, après quoi la thorine recouverte d'un dépôt charbonneux était régénérée par calcination au Meker.

A partir de 1100 gr. d'acide nous avons eu 300 gr. de cétone passant à 144°.

Dipropylcétoxime.

L'oximation de la cétone est faite d'une façon analogue à celle de l'ornanthol. Ici l'oxime ne donnant pas de dérivé sodé il est inutile de faire passer un courant de CO². Extraite à l'éther, séchée sur CaCl² et distillée, elle se montre comme étant un corps liquide passant à 89°-90° sous 12 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ de pression. Après rectification nous avons obtenu 222 gr. d'oxime à partir de 290 gr. de cétone.

Ce corps a déjà été préparé par MEYER et WARRINGTON (6) en chauffant plusieurs jours la cétone avec une solution alcaline d'hydroxylamine. En réalité la formation de l'oxime est bien plus rapide que les auteurs ne le laissent supposer.

Amino-4-heptane.

Il a été obtenu en hydrogénant l'oxime par le sodium et l'alcool absolu. L'oxime mise en solution dans environ dix fois son poids d'alcool absolu est placée dans un ballon dont le bouchon porte un gros tube bouché par où on introduit peu à peu trois fois la quantité théorique de sodium coupé en bâtons, et un second relié avec un réfrigérant descendant arrivant dans un récipient plongé dans la glace. De cette façon on évite les pertes en amine entraînée par les vapeurs d'alcool, on récupère l'alcool distillé en le remettant dans le ballon. En fin de réaction, il est nécessaire de chauffer pour attaquer complètement les morceaux de sodium longs à disparaître, il faut éviter des contacts trop prolongés avec la flamme car il y a

(6) MEYER et WARRINGTON : *B.*, t. 20, p. 501.

des précipitations d'éthylate sur les parois et tendance à la carbonisation.

Après la dissolution du sodium le liquide est laissé à refroidir, tout se prend en masse, on ajoute de l'eau et la quantité nécessaire d'acide sulfurique pour tout neutraliser, le sulfate de sodium précipite; en chauffant au bain-marie avec léger vide d'alcool est facilement chassé, le sulfate se dissout peu à peu et ne gêne pas l'ébullition. Par addition en quantité calculée de la soude correspondant à l'amine, cette dernière est libérée puis décantée rapidement car il y a tendance à la précipitation du sulfate de soude dans le décanteur. Les eaux mères sont extraites à l'éther ajouté ensuite à l'huile primitive.

On pourrait dès l'abord se débarrasser complètement du sulfate par essorage, mais il faudrait avoir soin de le laver ensuite avec de l'alcool chaud pour lui reprendre le sulfate d'amine qu'il entraîne.

On a employé aussi une méthode semblant plus commode. Après addition d'eau à la masse d'éthylate, on entraîne à la vapeur. L'alcool passe le premier emportant un peu d'amine qui est bloquée ensuite par l'acide sulfurique avant une distillation ultérieure de l'alcool.

La majeure partie de l'amine passe avec l'eau, elle est extraite à l'éther, séchée sur potasse et précipitée par un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec. Le chlorhydrate est purifié par cristallisations dans l'eau. Il fond à 241°-242°.

L'amine déplacée de son chlorhydrate purifié est extraite à l'éther séchée et distillée. Ici encore nous remarquons un facile entraînement par les vapeurs d'éther. A partir de 65 gr. d'oxime, après purification du chlorhydrate et rectification, nous avons obtenu 35 gr. d'amine passant à 140°.

Cette amine avait déjà été préparée par NOYES et KISHNER (7).

Dérivé formylé : Il a été préparé de la façon indiquée pour celui de l'oënanthylamine. Il se présente lui aussi sous forme d'un liquide incristallisable distillant à 150° sous 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

Dosage d'azote (Dumas). Poids de substance : 0 gr. 1845. — Vol. lu : 15^{cc} 6 à 17°. — Pression corrigée : 743 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$. — % N trouvé : 9,73. — Théorie : 9,78.

(7) NOYES : *Ann.*, t. 15, p. 542 ; KISHNER : C. 1900.I.653.

Diméthyl-2-4-Amino-3-Pentane

Bien que les auteurs indiquent la méthode catalytique précédente comme excellente en ce qui concerne la préparation de la diisopropylcétone, nous n'avons pas obtenu les résultats attendus. La température plus élevée à laquelle nous opérons provoquait des carbonisations et nous retrouvions beaucoup d'acide non transformé. La thorine devait se recouvrir rapidement de carbone pulvérulent et perdre ainsi ses propriétés. Nous n'avons pas insisté et avons appliqué une méthode aux organo-magnésiens :

Nous partons du bromure d'isopropyle dont le magnésien condensé avec l'aldéhyde isobutylique fournit le diisopropylcarbinol. Celui-ci oxydé par le mélange chromique donne l'isobutyron qui, par oximation et hydrogénation, donne l'amine cherchée.

Bromure d'isopropyle : FOURNIER (8) donne la méthode de préparation des bromures par barbotage d'un courant d'acide bromhydrique gazeux dans les alcools. Pendant la moitié de la réaction le ballon contenant l'alcool est chauffé au bain d'huile à une température inférieure au point d'ébullition du bromure. Dans la seconde partie on monte la température tout en laissant passer l'acide de façon à faire distiller le bromure seul. Cette méthode a été appliquée dans ses grandes lignes :

On ne chauffe pas le ballon, la température du liquide monte d'elle-même au fur et à mesure de l'absorption, et au bout d'un certain temps l'acide n'est plus retenu. Par chauffage à ce moment, le bromure formé distille, l'absorption se fait alors comme auparavant et nous recommençons ainsi comme précédemment.

C'est donc là une méthode FOURNIER discontinuée. Le bromure est lavé à l'eau alcaline puis à l'eau pure, séché sur chlorure de calcium et distillé. Le fractionnement a lieu à la colonne, une légère tête passe d'abord, la presque totalité de la masse distille à 60° il ne reste dans le ballon qu'une légère queue.

Bromure d'isopropylmagnésium : Avec ce bromure on a fait la préparation de plusieurs magnésiens par la méthode habituelle. Ils démarrent bien, mais on observe de grands dégagements gazeux. La perte de rendement est considérable, il tombe à environ 30 % au maximum. On a essayé d'obvier à cet inconvénient en évitant le plus possible le contact entre le bromure et le magnésien déjà formé et pour ce faire, on mettait un gros excès de magnésium de façon à

(8) FOURNIER : *Bt.* (3), t. 35, p. 622.

remplir le ballon. Le bromure avait ainsi le temps de réagir avant d'arriver au fond du ballon. Le résultat a été négatif. En incorporant des traces de sulfure de carbone à l'éther la réaction s'arrêtait complètement. En remplaçant le brome par le chlore moins mobile, on pouvait espérer réduire les dégagements, c'est dans ce but que la préparation du chlorure d'isopropyle a été faite.

Chlorure d'isopropyle.

On a préparé ce corps en chlorurant directement l'alcool isopropylique par le gaz chlorhydrique. Il est nécessaire ici d'employer un catalyseur, en l'occurrence du chlorure de zinc. L'isopropanol est mis dans un ballon dont le bouchon porte un tube adducteur de gaz chlorhydrique sec et une grande colonne reliée à un réfrigérant descendant dont la tubulure pénètre jusqu'au fond du ballon récepteur plongé dans la glace. La masse s'échauffe au fur et à mesure du passage de l'acide, on met dans un bain-marie que l'on règle de façon que le thermomètre oscille entre 30° et 40°. La réaction est lente mais de grandes quantités de produit peuvent être traitées à la fois. Par lavage à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, séchage sur chlorure de calcium et rectification, on obtient le corps cherché passant à 36°.

LINNEMANN (9) le préparait en mélangeant l'alcool et l'acide chlorhydrique concentré qu'il saturait de gaz chlorhydrique puis mettait en tubes scellés et chauffait. Il est plus commode de le faire comme il est indiqué ci-dessus.

Les magnésiens qu'on a alors essayé de préparer se sont comportés de la même façon qu'avec le bromure. Il fallait donc incriminer le magnésium ; au laboratoire M. GUÉBON avait déjà remarqué que des traces de manganèse suffisaient pour compromettre dans de grandes proportions la formation normale d'un magnésien. En utilisant du magnésium Chaudron distillé dans l'argon et reprenant le bromure d'isopropyle plus commode à préparer que le chlorure, on a remarqué la disparition quasi-complète de dégagements gazeux et les rendements en magnésiens ont pu être constamment maintenus entre 60 et 65 %.

La marche d'une opération est suivie par dosage iodométrique. Connaissant approximativement le volume de liquide du ballon, deux centimètres cubes de ce liquide sont rapidement prélevés avec une pipette bien sèche, et recueillis dans un erlenmeyer contenant cin-

(9) LINNEMANN : *A.*, t. 136, p. 41.

quante centimètres cubes d'une solution d'iode N/5 dans le benzène sec. Après vive agitation on ajoute environ autant d'une eau légèrement acétique pour dissoudre la magnésie ayant pu se former et dose l'excès d'iode par une solution aqueuse d'hyposulfite N/5. On obtient ainsi un ordre de grandeur de la quantité de magnésien formée ce qui permet de ne condenser que le poids correspondant d'aldéhyde isobutylique.

Diisopropylcarbinol.

L'aldéhyde utilisée est séchée sur chlorure de calcium et distillée au moment de l'emploi. Au cours des essais on a tenté de faire tomber le magnésien dans l'aldéhyde, mais des polymérisations se sont produites. Il faut laisser tomber une solution de l'aldéhyde diluée dans au moins deux fois son volume d'éther sur le magnésien refroidi par un mélange glace-sel et vivement agité. L'introduction terminée on laisse la température remonter et le contact se prolonger plusieurs heures (une nuit en général). Le liquide est ensuite décomposé par la glace et l'acide sulfurique à 40 % refroidi lui aussi ; puis la couche étherée décantée, séchée sur chlorure de calcium est distillée grossièrement. Le distillat est ensuite soumis à un fractionnement à la colonne. A partir de trois magnésiens faits sur deux molécules on a obtenu 250 gr. de produit brut. Ils ont donné :

1° distillation	$t < 130^{\circ}$:	30 gr.
	$130^{\circ} < t < 135^{\circ}$:	60 gr.
	$135^{\circ} < t < 138^{\circ}$:	130 gr.
	$138^{\circ} < t < 142^{\circ}$:	Queues

Ces queues redistillées donnent $137^{\circ} < t < 138^{\circ}$: 25 gr. qu'on ajoute aux 130 gr. précédents.

Les 60 premiers grammes sont redistillés et nous avons :

	$t < 130^{\circ}$:	20 gr.
	$130^{\circ} < t < 136^{\circ}$:	22 gr.
	$137^{\circ} < t < 138^{\circ}$:	14 gr. ajoutés aux 130 gr. ci-dessus.

On a donc un cœur de 169 gr. donnant :

	$130^{\circ} < t < 136^{\circ}$:	13 gr.
	$137^{\circ} < t < 138^{\circ}$:	141 gr.
	Queues :	15 gr.

d'où un rendement de 62 % par rapport au magnésien.

Les auteurs ne sont pas d'accord sur le point d'ébullition : $131^{\circ}\text{--}2^{\circ}$ d'après MUNSCH et MAILHE (10), 140° d'après POLETAJEV (11).

Düisopropylcétone : Le carbinol est soumis à l'oxydation chromique pour le transformer en la cétone correspondante, pour ce faire on a préparé le mélange suivant :

118 gr. de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ + 156 gr. H^2SO^4 + 530 gr. H^2O

Dans ces 805 gr. de mélange, on laisse couler peu à peu, en agitant bien, les 140 gr. de carbinol, la masse s'échauffe et verdit. Après refroidissement on extrait à l'éther et distille après séchage.

L'éther chassé au bain-marie, on opère le fractionnement suivant à la colonne :

$t < 115^{\circ}$: 20 gr.
 $115^{\circ} < t < 130^{\circ}$: 80 gr.
 $130^{\circ} < t < 133^{\circ}$: 32 gr.

Les 80 grammes sont redistillés :

$t < 125^{\circ}$: 4 gr.
 $125^{\circ} < t < 126^{\circ}$: 26 gr.
 $126^{\circ} < t < 128^{\circ}$: 25 gr.
 $t < 128^{\circ}$: 20 gr.

Les 20 gr. de queues ajoutées aux 32 gr. précédents sont réoxydés par 297 gr. de mélange chromique. On redistille et on obtient après élimination d'une tête :

$125^{\circ} < t < 126^{\circ}$: 36 gr.
 $t > 126^{\circ}$: 6 gr.

On ajoute 14 gr. de cétone déjà préparés auparavant ($125^{\circ} < t < 126^{\circ}$) ce qui fait 101 gr. de cétone car les 25 gr. ($126^{\circ} < t < 128^{\circ}$) y ont été incorporés et se purifieront par oximation. Rendement : 65 %.

Düisopropylcétoxime.

Nous avons appliqué la méthode habituelle déjà utilisée. On verse peu à peu 80 gr. de la cétone, dissous dans l'alcool, dans une solution

(10) MUNSCH : *A.*, t. 180, p. 333 ; MAILHE : *Bl.* (4), t. 15, p. 328.

(11) POLETAJEV : *B.*, t. 24, p. 1309.

aqueuse d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine. On neutralise ensuite en présence de bleu de bromophénol par une solution de soude à 10 %, ajoutée peu à peu, puis en présence d'un léger excès on chauffe au bain-marie quelque temps. L'alcool est chassé, après avoir décanté la couche surnageante on extrait la partie aqueuse à l'éther. La solution étherée mélangée à l'huile décantée est lavée à l'eau et distillée après séchage sur CaCl_2 ; on élimine l'éther, puis sous vide de 20 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, on obtient :

	vers 55° :	3 gr.
—	55° < t < 85° :	5 gr.
—	t = 92° :	80 gr.

pas de résidu appréciable. Rendement : 88 %.

Diméthyl-2-4-amino-3-pentane.

L'hydrogénation est faite comme indiquée précédemment sur 3 fractions (25 gr., 25 gr., 30 gr.) par le sodium et l'alcool absolu. On décompose l'éthylate par l'eau et entraîne à la vapeur. L'alcool passe avec peu d'amine (elle est récupérée par addition d'acide sulfurique et évaporation de l'alcool), la majeure partie est entraînée par l'eau, extraite à l'éther, séchée sur la potasse et précipitée sous forme de chlorhydrate par un courant d'acide chlorhydrique sec. Il est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre et cristallisé dans l'eau, à partir de 185°, il arrive à fondre à 192°-193°.

L'amine est déplacée par la soude, extraite à l'éther, séchée et distillée à la colonne.

	t < 115° :	40 gr.
	115° < t < 130° :	40 gr.

On redistille :

	t < 120° :	5 gr.
	127° < t < 129° :	25 gr.
	Queues :	10 gr.

Les 25 gr. redistillés donnent 20 gr. passant à 127°-128°. Cette amine a été préparée par MAILHE (12) en faisant passer un mélange de carbinol et de NH_3 sur la thorine à 380°, ou en hydrogénant l'oxime par le nickel à 200°.

(12) MAILHE : *Bl.* (4), t. 15, p. 328.

Dérive formylé.

Nous le préparons comme à l'habitude par chauffage de l'amine avec deux fois la quantité d'acide formique du commerce à 150°. On reprend à l'eau alcaline puis l'eau pure, extrait à l'éther et distille. Il passe une huile à 145° sous 20 $\frac{m}{m}$. Ce corps fond bas, il se présente sous forme de cristaux blancs, baignant dans leur liquide suivant la température du laboratoire.

Dosage d'azote (DUMAS). Poids de substance : 0 gr. 1934. — Vol. lu : 16^{co} 4 à 16°. — Pression corrigée : 740 $\frac{m}{m}$. — % N trouvé : 9,75. — Théorie : 9,78.

Ethyl-3-amino-3-pentane

Pour obtenir cette amine nous avons pensé d'abord à préparer du triéthylcarbinol dont nous aurions fait le bromure, qui condensé soit avec la phtalimide potassée d'après GABRIEL (13), soit avec l'hexaméthylène tétramine d'après DELÉPINE (14), aurait donné le corps cherché. Si ces réactions se font bien avec les halogénures primaires, déjà avec les secondaires elles sont bien moins faciles et avec les tertiaires elles se font à peine.

La deuxième façon d'arriver au résultat était d'obtenir le dérivé nitré correspondant et de l'hydrogéner. Pour l'obtention de ce dérivé, BEWAD (15) propose l'action d'organo-zinciques sur des combinaisons halogéno-nitrées.

C'est ainsi que dans le cas présent, le nitro-heptane tertiaire est obtenu par action de la chloropicrine sur le zinc-éthyle. En ce qui concerne le nitrobutane tertiaire il laisse la réaction se poursuivre pendant deux mois avant d'obtenir son corps ; pour le cas nous intéressant il reprend par l'eau au bout d'une huitaine de jours et n'obtient qu'un mélange de dérivés nitrés n'ayant pas un point d'ébullition fixe, pas suffisamment pur pour être soumis à l'analyse. Nous n'avons pas retenu cette méthode.

Cependant nous avons préparé de la chloropicrine pour essayer de la condenser à raison d'une molécule pour trois avec le magnésien du bromure d'éthyle. Les résultats ont été désastreux, si la réaction est vive elle n'a donné naissance qu'à des goudrons.

(13) GABRIEL.

(14) DELÉPINE.

(15) BEWAD : *B.*, t. 26, p. 137 ; *J. PR.* (2), t. 48, p. 377.

Du triéthylcarbinol a été préparé par condensation du magnésien du bromure d'éthyle avec le propionate d'éthyle, deshydraté par l'acide oxalique et le carbure ainsi obtenu hydrogéné a été soumis à la nitration en tube scellé par l'acide nitrique dilué. Les faibles quantités de carbure traitées à chaque fois et les résultats très variables obtenus nous ont fait abandonner cette méthode.

Nous avons cherché une méthode plus pratique et avons choisi pour préparer notre amine la dégradation à l'hypobromite de potassium de l'amide triéthylacétique. Pour obtenir cette dernière on a suivi les indications données par HALLER et BAUER (16) qui consiste à couper par l'amidure de sodium la triéthylacétophénone. Le but a donc été d'obtenir cette triéthylacétophénone qui a été faite par éthylation de la diéthylacétophénone préparée elle-même de deux façons différentes.

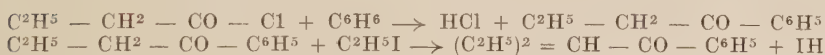
On a d'abord essayé l'éthylation de l'acétophénone par l'amidure de sodium et l'iodure d'éthyle comme le fait HALLER (17), mais cette cétone donne facilement des condensations d'autant plus importantes que l'amidure est plus vieux.

C'est pourquoi dans une première série de préparation la monoéthylacétophénone a été faite directement puis éthylée deux fois, dans une seconde série on a directement fait la diéthylacétophénone soumise ensuite une fois à l'éthylation.

Nous verrons d'abord la formation de la diéthylacétophénone.

Diéthylacétophénone.

Première méthode : Elle est basée sur les réactions suivantes :



a) Monoéthylacétophénone.

Elle a été obtenue par la réaction de FRIEDEL et CRAFTS en condensant le chlorure de butyryle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, comme l'avait d'ailleurs fait BÜRKE (18). Dans 500 gr. de benzène sec on verse 50 gr. de chlorure de butyryle, puis peu à peu 100 gr. de chlorure d'aluminium fraîchement sublimé et pulvérisé. Ici la réaction se déclanche aussitôt, elle est activée par une exposition au soleil. Quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydri-

(16) HALLER et BAUER : *C. R.*, t. 148, p. 127.

(17) *Id.*, *C. R.*, t. 148, p. 70.

(18) BÜRKE : *A. Ch.* (5), t. 26, p. 468.

que par addition nouvelle de chlorure d'aluminium, on laisse séjourner plusieurs heures, le liquide est alors versé doucement sur la glace, décanté, lavé à l'eau chlorhydrique puis à l'eau pure; nous avons eu parfois des difficultés de décantation par suite d'émulsions difficiles à résoudre dans la zone de séparation des liquides.

Dans ces cas, il suffit d'agiter le benzène grossièrement décanté avec du sulfate de soude, les opérations ultérieures sont alors grandement facilitées.

Le benzène est chassé sous vide partiel, puis la cétone distillée sous vide passe à : 125°-126° sous 15 $\frac{m}{m}$.

b) Diéthylacétophénone.

Nous avons employé la méthode d'éthylation donnée par HALLER et BAUER (*loc. cit.*).

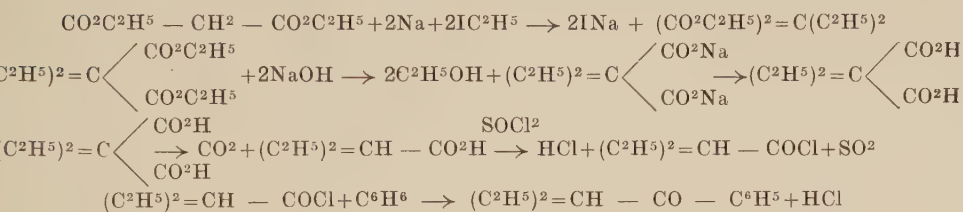
Les acétophénones mises au sein du benzène ou du toluène sec avec de l'amidure de sodium, donnent avec lui un composé sur lequel les iodures d'alcoyles réagissent avec élimination d'iodure de sodium et fixation du radical alcoyle à la place d'un des hydrogènes du groupe méthyle de l'acétophénone.

On prend donc de la monoéthylacétophénone qui est versée dans environ cinq fois son volume de benzène sec, avec la quantité équimoléculaire d'amidure de sodium. Par chauffage au bain-marie, il y a dégagement d'ammoniaque; l'amidure disparaît peu à peu (il en reste cependant toujours quelques traces au fond du ballon). La solution prend une couleur brune, plus ou moins prononcée. On continue à chauffer encore quelque temps après la cessation du dégagement d'ammoniaque avant d'ajouter goutte à goutte la quantité correspondante d'iodure d'éthyle. Le précipité apparaît en général au bout de quelques minutes, on chauffe ensuite plusieurs heures.

La masse liquide est reprise doucement par l'eau, en général il n'y a pas de réaction violente, l'amidure ayant disparu si la réaction a été bien menée.

On décante, lave d'abord à l'eau, puis à l'eau chlorhydrique. Il nous est arrivé d'avoir un déplacement d'iode quand les eaux de lavage chlorhydrique venaient en contact avec les premières eaux de décantation. Lorsque ces eaux sont reprises avec de l'éther, cet iode étant entraîné et venant souiller la cétone, était très difficile à éliminer. Il suffit de recueillir à part ces différentes eaux et de les traiter ensuite séparément. On chasse alors le benzène sans sécher puisque l'eau se trouve entraînée dans les premières têtes. La cétone est ensuite distillée sous vide. C'est un liquide bouillant à : 135°-136° sous 15 $\frac{m}{m}$.

Seconde méthode : Elle est basée sur la série des réactions suivantes :



Le malonate d'éthyle transformé en diéthylmalonate d'éthyle est saponifié. L'acide diéthylmalonique décomposé par la chaleur en acide diéthylacétique dont le chlorure condensé avec le benzène donne la diéthylacétophénone.

Diéthylmalonate d'éthyle.

CONRAD (19) prépare cet éther à partir du monoéthylmalonate par action du sodium puis de l'iodure d'éthyle. Il fait ensuite cette préparation directement à partir du malonate d'éthyle dans les mêmes conditions. Nous avons appliqué cette méthode : Dans un ballon muni d'un réfrigérant et contenant un excès d'alcool absolu, on laisse tomber des morceaux de sodium, dans la solution encore chaude, on introduit le malonate d'éthyle, la liqueur se trouble par suite de la formation du dérivé sodé, aussitôt on laisse couler assez rapidement et en agitant la quantité nécessaire de bromure d'éthyle. CONRAD emploie l'iodure, mais des essais comparés nous ont montré que les rendements étaient identiques avec le bromure. La réaction est vive, l'alcool est porté à l'ébullition, le bromure de sodium précipite aussitôt, on peut donc penser que la réaction est quasi-instantanée. On chauffe alors au bain-marie pour éliminer l'alcool (pour éviter des soubresauts il est bon de se débarrasser du bromure de sodium par filtration). Peu à peu on voit un dépôt se former et quand il ne reste que peu de liquide une reprise par l'eau le fait disparaître et le remplace par une huile, qui décantée est dissoute dans l'éther d'extraction de la couche aqueuse résiduaire. On sèche sur chlorure de calcium, puis distille, on obtient un corps passant à 106° sous 15 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Acide diéthylmalonique.

La saponification de l'éther monosubstitué se fait très facilement, il n'en est pas de même pour l'éther bisubstitué. Alors que pour le

(19) CONRAD : *A.*, 1880 (204), p. 129.

premier une solution aqueuse concentrée de potasse suffit pour opérer la saponification en une demi-heure, ici il faut une solution concentrée alcoolique. On opère de la façon suivante (d'après CONRAD) :

On prend le double de soude nécessaire à la saponification, elle est dissoute dans l'alcool ordinaire par un chauffage d'une demi-heure environ, il en reste toujours une certaine quantité au fond du ballon. L'éther-sel dilué dans un peu d'alcool est ajouté, il y a prise du liquide en une masse gélatineuse, on chauffe à ébullition légère, pendant environ quatre heures, le ballon étant surmonté d'un simple tube de verre. La masse est reprise par l'eau, qui dissout tout et on lave le liquide à l'éther pour enlever l'éther-sel qui n'aurait pas été saponifié. En général la partie extraite est très minime. On concentre un peu la solution aqueuse, puis ajoute un excès d'acide chlorhydrique. CONRAD faisait le sel de calcium en introduisant du chlorure de calcium. Nous ne sommes pas passés par ce sel : on extrait directement l'acide déplacé à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse le solvant. On obtient une masse sirupeuse laissant déposer des cristaux. Par concentration légère sous vide puis refroidissement on a un solide imbibé de liquide qu'onessore, le liquide d'essorage lui-même cristallise peu à peu. La masse solide est reprise par l'eau et recristallisée dans ce milieu. Au bout de trois opérations nous avons un acide fondant à 126° : le rendement est de 58 % en acide purifié.

Acide diéthylacétique.

C'est une propriété connue des diacides tels que le malonique de perdre du gaz carbonique sous l'action de la chaleur pour donner le monoacide correspondant.

On avait voulu au début chauffer directement le liquide sirupeux obtenu du premier jet. Si le bain d'huile était à près de 200° , la température du liquide ne dépassait pas cent degrés et la transformation ne se faisait pas. Au contraire avec l'acide solide purifié, on a d'abord fusion, puis bouillonnement par suite du départ de CO_2 , enfin la surface reste tranquille, la transformation est opérée.

Par distillation on obtient un corps passant de 192° à 195° correspondant à l'acide diéthylacétique. Le rendement est excellent et atteint 90 %.

Chlorure de diéthylacétyle.

Il a été fait par action du chlorure de thionyle. Un ballon avec réfrigérant ascendant et ampoule à brome est mis au bain-marie avec

l'acide. Peu à peu on ajoute le chlorure de thionyle en léger excès, il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique et de gaz sulfureux. On chauffe encore quelque temps après cessation de toute ébullition dans le ballon. On soumet ensuite à la distillation. Les têtes sont peu importantes, le thermomètre monte et se maintient à 136°. En général la transformation est quasi-complète et les queues n'existent pas.

Condensation avec le benzène ; diéthylacétophénone : la même méthode que celle décrite pour la condensation du chlorure de butyryle a été employée. Ici la condensation est plus difficile. Cependant elle se déclanche rapidement par exposition au soleil ou au rayonnement d'une lampe électrique.

Au début on avait chauffé au bain-marie, mais les résultats étaient moins bons. En opérant comme il est dit on arrive à des rendements de 80 % en cétone.

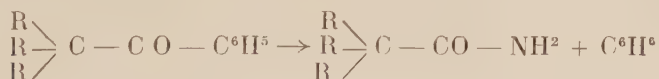
Triéthylacétophénone.

Cette cétone a été préparée par le même procédé que celui employé pour l'obtention de la diéthylacétophénone à partir de la cétone mono-éthylée : ébullition au sein du benzène en présence d'amidure de sodium et réaction avec l'iodure d'éthyle. Après les traitements habituels on a un corps bouillant à 145°-146° sous 16 $\frac{m}{m}$, les rendements sont de 65 %.

Triéthylacétamide.

En 1909 dans les *Annales de Chimie*, HALLER et BAUER (*loc. cit.*) mentionnent l'action curieuse de l'amidure de sodium sur les benzophénones donnant dans certaines conditions, une coupure de la cétone avec formation d'un mélange de benzamides correspondant aux radicaux reliés au groupe carbonyle.

Ils ont étendu leurs recherches aux acétophénones trialcoylées pensant que là aussi ils auraient formation de la benzamide et de l'amide correspondant à l'acide acétique trialcoylé. Dans ce cas la scission s'opère en amide grasse et benzène d'après le schéma.



Ils ont ainsi préparé toute une série d'acétamides trialcoylées. La réaction se fait en chauffant pendant plusieurs heures au sein du benzène ou du toluène une molécule de cétone avec une molécule et demie d'amidure de sodium. Ils supposent qu'il se forme un dérivé

sodoaminé, qu'ils ont d'ailleurs isolé, mais dont la nature dépend du caractère plus ou moins anhydre du milieu. Si le milieu est très anhydre ce composé donnerait par reprise à l'eau la cétone primitive ; avec quelques traces d'eau ce corps formé donne par la suite surtout de l'amide avec toujours un peu de cétone.

Pour préparer les acétamides trialcylées les auteurs donnent le mode opératoire suivant :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, le tout très sec, ils mettent la cétone en solution dans environ cinq fois son volume de benzène anhydre, avec de l'amidure de sodium suivant les quantités indiquées plus haut.

On chauffe ensuite à l'ébullition pendant plusieurs heures (huit heures) ; il apparaît un précipité en général, cependant ce n'est pas une règle. Au bout de ce temps, ils reprennent doucement par l'eau, dans certains cas un précipité envahit la masse, dans d'autres il est à peine perceptible. Ils continuent à ajouter l'eau peu à peu, le précipité disparaît et le dédoublement est alors opéré. Ils lavent la couche benzénique à l'eau, ensuite ils chassent le benzène, l'amide précipite en fin d'évaporation. Avec certaines cétones la scission est presque quantitative, dans d'autres elle se fait avec des rendements faibles. Dans le cas présent on a plutôt des rendements médiocres de l'ordre de 50 %. Ils sont un peu supérieurs à ceux que donnaient les $\alpha\alpha$ -diméthylvaléramide et $\alpha\alpha$ -méthyléthylvaléramide à M^{lle} MONTAGNE (20).

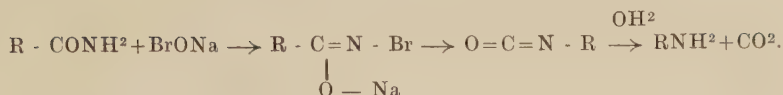
On opère comme le faisait HALLER et obtient une masse gélatineuse formée par l'amide mélangée de la cétone n'ayant pas réagi. Il est impossible de séparer ces corps par distillation puisqu'ils passent à la même température approximativement.

En essorant la masse sur des entonnoirs spéciaux possédant une plaque filtrante en matière poreuse il a été facile de les séparer. La cétone récupérée est remise dans le cycle de réaction. L'amide est purifiée par cristallisation dans l'alcool et amenée à fondre à 108°.

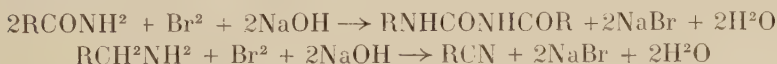
Dégradation par l'hypobromite de potassium

La méthode d'HOFFMANN consiste à broyer l'amide avec du brome, puis à ajouter de la potasse à 10 % le tout molécule à molécule. Dans certains cas il y a formation du dérivé bromosodé, dans d'autres celle de l'isocyanate. On entraîne ensuite à la vapeur en présence d'une solution concentrée de potasse.

(20) M^{lle} MONTAGNE : *A. Ch.*, t. 13, p. 111 (1930) ; *C. R.*, t. 191, p. 140 (1930).



Cette réaction est souvent compliquée par des actions secondaires, formation d'uréides favorisée par l'augmentation du poids moléculaire ou transformation en nitriles à partir de l'amine heptylique.



Ces réactions secondaires caractérisent surtout les amides à chaîne linéaire et elles peuvent être atténuées en employant non plus le brome lui-même mais la solution d'HOOGERVERF formée par addition d'une molécule de brome à quatre molécules de potasse dissoutes dans seize fois leur poids d'eau.

M^{lle} MONTAGNE (*loc. cit.*) a montré que dans le cas des amides trialcylées sur le carbone voisin de la fonction on avait formation quasi-exclusive de l'isocyanate et parfois de l'uréine, l'isocyanate est remarquablement stable vis-à-vis des alcalis et ceci même avec des amides dont le nombre d'atome de carbone est supérieur à sept. Elle a ainsi dégradé plusieurs amides trialcylées, mais à notre connaissance la dégradation de la triéthylacétamide n'a pas été faite.

Isocyanate de triéthylméthyle.

On a préparé la solution d'hypobromite d'HOOGERVERF qui est ajoutée peu à peu à l'amide ; la coloration disparaît après chaque addition, on agite vivement et continuellement. Les dernières traces d'amide ont de la difficulté à disparaître. Au fur et à mesure de la solubilisation de l'amide, apparaît en surface une huile à odeur mentholée, on extrait à l'éther, sèche sur chlorure de calcium. Quand l'éther est en partie évaporée on voit apparaître dans le liquide une masse gélatineuse qui l'envahit. On l'élimine par essorage sur entonnoir à plaque poreuse. Ce doit être l'urée symétrique correspondante. Le liquide résiduaire est ensuite distillé et se trouve passer à 165° à pression normale et 70° sous 16 mm.

Comme l'amide disparaît lentement en fin de réaction, elle se trouve en contact avec un petit excès d'hypobromite, ce qui provoque une transformation d'un peu d'isocyanate en uréine et abaisse le rendement à 60 %.

Dosage d'azote (DUMAS). Poids de substance . 6 gr. 1529. — Vol. lu : 13° 7 à 15°. — Pression corrigée : 737 mm. — % N trouvé : 10,5. — Théorie : 9,92.

L. B.

Hydrolyse de l'isocyanate.

Les isocyanates de radicaux trialkoylés sur un même carbone ont la propriété remarquable d'être très stables vis-à-vis des alcalis. Entraînés à la vapeur dans une solution concentrée de potasse, ils passent sans altération. Par contre les acides les hydrolysent, en particulier mis en contact avec de l'acide chlorhydrique concentré, ils se transforment en chlorhydrate de l'amine correspondante.

Ethyl-3-Amino-3-Pentane.

En se basant sur cette propriété, on a mis l'isocyanate en présence d'un excès d'acide chlorhydrique du commerce ; agité plusieurs heures dans un ballon muni d'un bouchon et d'un tube de verre, la couche huileuse surnageante disparaît peu à peu.

Quand la solution est devenue homogène, on évapore l'eau sous vide, le chlorhydrate d'amine précipite, on le fait recristalliser dans l'eau de la même façon. Il fond au-dessous de 260° comme le mentionne BEWAD (*loc. cit.*) qui a préparé cette amine par réduction au zinc et l'acide chlorhydrique du 3-nitro-3-éthyl-pentane ou du 3-hydroxylamino-3-éthylpentane par le zinc et l'acide sulfurique, mais n'en donne pas les caractéristiques. L'amine déplacée par la soude, est extraite à l'éther, séchée sur potasse et distillée, elle passe à 133° - 134° .

On pèse exactement 0 gr. 1325 d'amine qu'on met dans l'alcool aqueux avec du bleu de bromophénol. On dose par H^2SO^4 N/10.

$d = 11^{\circ} 6$,	masse moléculaire trouvée	114.22
—	—	théorique 115

Dérivé formylé : Il a été préparé de la façon habituelle. Le corps obtenu est distillé et passe à 115° sous 8 mm .

Dosage d'azote (DUMAS). Poids de substance : 0 gr 1977. — Vol. lu : $16^{\circ} 6$ à 17° . — Pression corrigée : 745 mm . — % N trouvé : 9,69. Théorie : 9,78.

CHAPITRE II

OXIMATION EN FONCTION DU PH

Au laboratoire M. ANZIANI a étudié sur un grand nombre de cétones et d'aldéhydes la marche d'oximation d'abord en fonction de la structure ce qui met en jeu la nature du corps réagissant. Il a cherché ensuite si d'autres facteurs non moins importants ne jouaient pas aussi un rôle. De ses travaux il résulte que le milieu où se fait la réaction entre pour une large part dans la facilité d'oximation et son action se fait sentir par la valeur du Ph qui influe sans doute au point de vue catalytique et aussi sur la stabilité de l'hydroxylamine.

Les expériences ont lieu dans l'alcool à 50 %. Une molécule de cétone ou aldéhyde est mise en présence de deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis on fait varier le Ph en ajoutant des quantités données de soude.

On suit la réaction en titrant l'acide chlorhydrique formé dans le cas où aucune molécule de soude n'entre en jeu, par dosage à la soude en présence de bleu de bromophénol ; celle de disparition de l'hydroxylamine par dosage à l'acide sulfurique dans les autres cas.

Quand aucune molécule de soude n'entre en jeu, dès que la réaction est commencée il y a un peu d'acide chlorhydrique libéré et le milieu prend un Ph acide marqué. La vitesse de formation de l'oxime prend alors une certaine valeur.

En faisant varier la quantité de soude de 0 à 1,9 molécules cette vitesse est légèrement supérieure ou inférieure à la précédente, on est au Ph d'un milieu tampon formé d'hydroxylamine en présence de son chlorhydrate.

En passant au delà de 2 molécules de soude, c'est-à-dire en milieu franchement alcalin, les vitesses tendent à prendre la même valeur que précédemment.

Enfin dans le cas particulier de deux molécules de soude, c'est-à-dire au Ph de l'hydroxylamine libre on constate des vitesses notablement plus faibles.

Ayant eu, au cours de ce travail, à nous servir de la dipropylcétone et de la diisopropylcétone, nous en avons profité pour leur appliquer les expériences faites par M. ANZIANI à d'autres substances de la même famille. Nous avons donc cherché comment se faisait leur oximation en fonction du Ph en nous plaçant dans les cas suivants : 0 ; 1,2 ; 2 et 2,5 molécules de soude pour 1 molécule de cétone et 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Oximation de la Dipropylcétone

MESURES FAITES A 0°

Avec 0^m NaOH

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	1,6	16
3 ^m	2,1	21
6 ^m	2,7	27
11 ^m	3,3	33
18 ^m	3,9	39
26 ^m	4,6	46
41 ^m	5,4	54
63 ^m	6,2	62
120 ^m	7,3	73
180 ^m	8,	80

Avec 1^m 2 NaOH

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	11	10
3 ^m	8,	40
6 ^m	6,5	55
11 ^m	4,5	75
18 ^m	3,9	81
37 ^m	3,2	88

Avec 2^m NaOH

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	20	0
40 ^m	19,2	8
150 ^m	18,5	15
270 ^m	17,5	25
526 ^m	15,9	41
720 ^m	14,8	52
16 ^h 15 ^m	13,5	65
24 ^h	11,5	85

Avec 2^m 5 Na OH

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	25	0
5 ^m	22,6	24
11 ^m	20,5	45
15 ^m	18,3	67
21 ^m	17,4	76
29 ^m	16,8	82
54 ^m	15,8	92

Oximation de la Diisopropylcétone

MESURES FAITES A 39°

 Avec 0^m NaOH

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	0,5	5
10 ^m	1,5	15
20 ^m	2,1	21
40 ^m	2,5	25
78 ^m	3	30
180 ^m	3,5	35
315 ^m	3,7	37
18 ^h	4	40

 Avec 1^m 2 NaOH

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	12,5	0
9 ^m	10,8	17
27 ^m	10	25
54 ^m	9,1	34
107 ^m	8	45
246 ^m	5,7	68
447 ^m	4,2	83

On observe une limite à 40 %.

 Avec 2^m NaOH

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	20	0
1 ^h	19,3	7
2 ^h 50 ^m	18,5	15
7 ^h 20 ^m	17,8	22
23 ^h 50 ^m	16,7	33
48 ^h 30 ^m	16,5	35

 Avec 2^m 5 NaOH

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	25	0
8 ^m	24	10
24 ^m	23,2	18
56 ^m	22,2	28
121 ^m	20,9	41
210 ^m	19,8	52
326 ^m	19	60
446 ^m	17,5	75

En résumé on a donc pour une demi-réaction, les temps suivants en minutes :

Molécules de soude ajoutées	0 ^m	1 ^m 2	2 ^m	2 ^m 5
Dipropylcétone T = 0°...	33	5	720	12
Diisopropylcétone T = 39°	limite à 40 %	130	limite à 35 %	180

On voit donc que la formation d'un oxime dépend beaucoup de la valeur du Ph du milieu et qu'il est préférable de se placer en milieu franchement acide ou alcalin ou en milieu tampon. Il est con-

tre-indiqué de faire la préparation par l'hydroxylamine seule, et ceci d'autant plus qu'on a affaire à un corps plus difficilement oximable. C'est pourquoi dans les préparations, on verse d'abord peu à peu le corps à oximer dans la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine.

L'oximation se fait ainsi en milieu acide. Ensuite on ajoute de la soude pour neutraliser l'acide formé et empêcher un retour en arrière et être en milieu tampon. Puis en milieu franchement alcalin ou parfait la réaction

CHAPITRE III

RÉACTIONS DE CONDENSATION DES AMINES GRASSES

Pour comparer nos quatre heptylamines au point de vue cinétique, nous avons passé en revue quelques réactions importantes et connues de la fonction amine, et fait des condensations avec deux bromures d'aryle : les bromures de benzyle et de triméthylebenzyle symétrique pour obtenir des amines secondaires, avec un aldéhyde : le pipéronal, donnant la base de SCHIFF, avec un éther-sel : l'oxalate dibenzyle, donnant une amide. Enfin nous avons fait une saponification de leurs dérivés formylés en milieu alcalin.

Condensation avec les bromures d'aryle

Comme il a été mentionné, une étude analogue a été faite sur les amines aliphatiques par MENSCHUTKIN, *loc. cit.*, qui fit réagir principalement sur la méthyl et l'éthylamines, les propyl, butyl, amylamines et l'heptylamine normale le bromure d'allyle. Il montre que si des homologues constitués seulement par des chaînes linéaires ne présentent que peu de différences dans leur comportement vis-à-vis du réactif opposé à eux, il en est de tout autre manière avec les isomères d'une même famille, dont la réactivité varie énormément avec la ramification du radical attaché à l'azote. Pour notre travail nous avons utilisé d'une part le bromure de benzyle, de l'autre le bromure de triméthylbenzyle symétrique. Le premier a été pris dans le commerce et purifié par distillation à la colonne ; le corps passe toujours trouble au début, on recueille donc un cœur distillant à 198°.

Le second a été préparé déjà par CARRÉ (1) en faisant agir l'acide bromhydrique sur l'oxyde de triméthylbenzyle symétrique.

(1) CARRÉ : *C. R.*, t. 151, p. 151 ; *Bl.* (4), t. 7, p. 844.

Nous l'avons préparé autrement en nous inspirant des travaux de SOMMELET (2) sur la synthèse des halogénures de benzyle supérieurs par condensation de l'oxyde de méthyle halogéné avec un carbure aromatique en présence d'un catalyseur approprié. Il fallait donc préparer d'abord l'oxyde de méthyle bromé.

Oxyde de méthyle bromé.

L'oxyde de méthyle chloré a été préparé par FRIEDEL (3) qui fait passer un mélange de chlore et de vapeurs d'oxyde de méthyle dans un tube exposé à la lumière diffuse. WEDEKIND (4) sature d'acide chlorhydrique de l'alcool méthylique, il y broie la quantité voulue de trioxyméthylène. Le tout est chauffé au réfrigérant ascendant jusqu'à solubilisation; sans séparer l'éther chloré de l'alcool chlorhydrique résiduaire il distille. Ensuite il sépare la couche d'éther. HENRY (5) fait une solution concentrée de formaldéhyde du commerce dans l'alcool méthylique puis sature d'un courant d'acide chlorhydrique ou bromhydrique suivant l'éther cherché, ceci en refroidissant énergiquement.

FAVRE (6) opère de même, KARVONEN (7) prend une suspension de trioxyméthylène dans l'alcool méthylique. Nous nous sommes arrêtés à cette méthode. On met le trioxyméthylène en quantité voulue dans l'alcool méthylique en léger excès puis en refroidissant on sature par un courant d'acide bromhydrique jusqu'à ce que le trioxyméthylène soit complètement disparu. Il s'est formé deux couches, celle contenant l'éther bromé étant décomposée par l'eau avec dégagement de chaleur, il est donc facile de s'assurer laquelle des deux on doit conserver, car suivant la plus ou moins grande saturation de l'alcool par l'acide la place des couches se trouve parfois inversée. Les deux couches étant bien décantées, on soumet à la distillation. On obtient ainsi l'oxyde de méthyle bromé distillant à 87°.

Bromure de triméthylbenzyle : $(\text{CH}_3)_3\text{C}^6\text{H}^2\text{CH}_2\text{Br}$

Nous avons condensé l'oxyde de méthyle bromé sur le mésitylène, en solution dans le tétrachlorure de carbone. On ajoute peu à peu du chlorure stannique à raison de un quart de molécule pour une

(2) SOMMELET : *C. R.*, t. 157, pp. 4, 1444.

(3) FRIEDEL : *Bl.* (2), t. 28, p. 171.

(4) WEDEKIND : *B.*, t. 36, p. 1384.

(5) HENRY : *B.*, t. 26, réf. 933.

(6) FAVRE : *Bl.* (3), t. 11, p. 1096.

(7) KARVONEN : *C.*, 1912, t. 11, p. 1268.

de chacun des autres réactifs. Il se forme une huile, SOMMELET indique de ne laisser en contact qu'une demi-heure après l'introduction complète de SnCl_4 , plusieurs préparations laissées en contact plus longtemps, ont montré que cela n'influe pas beaucoup sur le rendement qui n'est que de 35 % environ.

L'huile est distillée, on obtient un corps prenant en masse dans le rectificateur, il suffit ensuite de le faire cristalliser une fois dans la ligroïne, il fond à 51° .

En possession de nos bromures, nous avons fait des essais préliminaires pour déterminer les solvants à employer et la température à laquelle on pouvait opérer.

L'oxyde de butyle essayé tout d'abord a été rejeté car les réactions y sont trop lentes. D'autre part, c'est un corps donnant des réactions mal connues avec la soude ; ces combinaisons peuvent être gênantes quand on opère avec un oxyde ayant séjourné sur du sodium pour séchage.

L'emploi de l'alcool absolu eût été possible si la vitesse de réaction des bromures sur les amines avait été suffisamment rapide pour pouvoir opérer à basse température, afin de pouvoir négliger l'action sur l'alcool qui se trouve être notable surtout en ce qui concerne le bromure de triméthylbenzyle quand on élève un peu la température.

Voici quelques résultats obtenus à 69° avec une solution N/20 de bromure de benzyle dans l'alcool absolu. Les essais de 10^{cc} sont dosés par la soude N/20.

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	0	0
30 ^m	1,01	10
1 h. 05 ^m	2,02	20

D'autre part des deux solutions alcooliques : l'une N/10 en amine, l'autre N/10 en bromure, on a prélevé des volumes égaux et mis au thermostat à 69° après les avoir mélangés. Il est évident que les réactifs étant molécule à molécule, la réaction devait s'arrêter à 50 % puisque l'acide bromhydrique libéré réagissait sur l'amine et la bloquait sous forme de bromhydrate. Or la réaction a continué, on recevait les prises (10^{cc}) dans 20^{cc} de toluène puis extrayait l'amine non condensée par 10^{cc} d'acide sulfurique N/10 et dosait en retour par

NaOH N/20 en présence de bleu de bromophénol. Le résultat a été le suivant :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	5,7	0
15 ^m	6,2	10
30 ^m	6,5	16
1 ^h	7,1	28
3 ^h	8,7	60
5 ^h	9,3	74

Il y a là une superposition de deux réactions. L'alcool est donc à rejeter comme solvant dans ce cas où la température aurait été trop élevée pour avoir une réaction convenable lorsqu'on aurait utilisé les autres amines moins rapides encore ; nous avons pris alors le toluène, les solutions sont N/5 en amine et N/20 en bromure.

Les mesures sont faites de la façon suivante : vingt centimètres cubes d'une solution N/1 d'amine dilués à cinquante sont mis quelques minutes au thermostat à 69°, en même temps cinquante centimètres cubes d'une solution de bromure N/10. Au bout de quelques minutes on les mélange au temps : 0, puis on prélève des essais de 10^{cc} reçus dans 20^{cc} de toluène surmontant 25^{cc} de H²SO⁴ N/10. On agite et décante puis relave la couche toluénique avec de l'eau jusqu'à neutralité au bleu de bromophénol. On titre ensuite par NaOH N/20. Quand la réaction n'est pas commencée les 10^{cc} d'amine N/5 demandent 20^{cc} H²SO⁴ N/10 dont l'excès de 5^{cc} exige 10^{cc} de NaOH N/20.

La réaction terminée, un quart de molécule d'amine a disparu si bien que l'excès d'acide devient 10^{cc} exigeant 20^{cc} de NaOH.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Condensation du bromure de triméthylbenzyle : à 69°

Solution toluénique N/5 en amine, N/20 en bromure.

Avec l'heptylamine normale : la solution d'amine dosée à blanc donne 10^{cc},2 NaOH N/20 :

Temps	cc. NaOH	%
2 ^m	11	8
7 ^m	12,7	25
15 ^m	14,2	40
30 ^m	16,2	60
46 ^m	17,5	73
2 ^h	19	88

Avec l'amino-4-heptane : la solution d'amine dosée à blanc par la méthode indiquée donne 11^{cc},4 :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11,6	2
15 ^m	13,3	19
40 ^m	15,6	42
70 ^m	17,5	61
2 ^h 10 ^m	19	76
5 ^h 20 ^m	20,2	88
9 ^h 10 ^m	20,8	94

Avec le diméthyl-2-4-amino-3-pentane : la solution d'amine dosée à blanc donne 10^{cc},4 :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,4	0
15 ^m	10,8	4
30 ^m	11,2	8
1 ^h 30 ^m	12,6	22
3 ^h	14,4	40
6 ^h	16,8	64
10 ^h	17,9	75
24 ^h	18,9	85

Avec l'éthyl-3-amino-3-pentane : la solution d'amine dosée à blanc donne 10^{cc},6 :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,6	0
1 ^h	11,4	8
3 ^h 25 ^m	13,9	25
6 ^h 15 ^m	14,8	42
8 ^h 25 ^m	15,8	52
13 ^h 35 ^m	17,5	69
22 ^h	18,6	80

Condensation du bromure de benzyle : à 69°

Solution toluénique N/5 en amine, N/20 en bromure :

Avec l'heptylamine normale :

Temps	cc. NaOH	%
4 ^m	11,1	9
30 ^m	12,5	23
1 ^h	13,8	36
1 ^h 30 ^m	14,8	46
2 ^h	15,5	53
3 ^h	16,9	67
4 ^h	17,6	74
10 ^h	18,8	86

Avec l' amino-4-heptane :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11,4	0
15 ^m	11,7	3
1 ^h	12,6	12
4 ^h	15,9	39
8 ^h	17,2	58
21 ^h	18,9	75
32 ^h	19,6	82

Avec le diméthyl-2-4-amino-3-pentane :

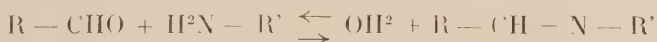
Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,5	0
20 ^m	10,9	4
1 ^h	11,1	6
2 ^h	11,5	10
5 ^h	12,6	21
9 ^h	13,8	33
22 ^h	16,2	57
33 ^h	17,5	70
—	18,6	81

Avec l'éthyl-3-amino-3-pentane :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,6	0
2 ^h 45 ^m	11,3	7
17 ^h	13,3	27
27 ^h	14,3	37
40 ^h	15,6	50
52 ^h	16,7	61
65 ^h	17,8	72
78 ^h	18,6	80

Condensation avec les aldéhydes

Les amines se condensent avec les aldéhydes pour donner des bases de SCHIFF par élimination d'eau suivant les réactions :



C'est d'ailleurs une réaction réversible, les bases de SCHIFF au contact de l'eau s'hydrolysent avec plus ou moins de facilité pour régénérer les constituants de départ. La présence d'ions H^+ catalysent cette hydrolyse. Dans le cas de bases de SCHIFF très sensibles on est gêné dans le dosage. Le pipéronal étant un aldéhyde stable qu'on peut obtenir facilement à l'état pur, nous en avons étudié la condensation sur les amines grasses précitées en solution dans l'alcool absolu.

Il était impossible de suivre la réaction par dosage de l'amine res-

tante, car en recevant les prises d'essais dans un acide titré, amine et base de SCHIFF formée en quantité équivalente à l'amine disparue auraient réagi.

On pouvait songer à recevoir ces essais dans un solvant destiné à retenir la base de SCHIFF tout en laissant l'amine se combiner à l'acide, c'eût été réalisable dans le cas d'une base de SCHIFF suffisamment peu basique pour ne pas se combiner à l'acide en présence du solvant protecteur. Cela ne s'applique pas aux bases de SCHIFF de nos amines grasses qui se rapprochent des amines cyclaniques et terpéniques étudiées par notre camarade CHILOUET auxquelles il a appliqué la méthode suivante : Dosage du pipéronal restant.

On opère en faisant des solutions N/20 dans l'alcool absolu en amine et aldéhyde dont on prélève des volumes égaux qu'on met au thermostat à 39°. Les prélèvements de 10^{cc} sont traités comme suit :

Ils sont recueillis dans 15 cm³ de chloroforme neutre au bleu de bromophénol auxquels on ajoute 20 cm³ d'acide sulfurique environ N/10, on agite, décante, lave la phase aqueuse avec 10 puis 5 cm³ de chloroforme. Ce chloroforme est lavé à l'eau jusqu'à neutralité au bleu de bromophénol, il contient le pipéronal.

Cette solution mise dans un bécber de 50 cm³ est additionnée d'un excès d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 20 cm³ d'alcool. On évapore au bain-marie le chloroforme puis on dilue à environ 250 cm³ et l'on dose par de la soude N/20 en présence de bleu de bromophénol.

Ceci implique que la base de SCHIFF entraînée ne s'hydrolyse pas ou peu avant d'avoir été extraite. Il importe peu qu'il en reste dans la solution chloroformique une fois la décantation opérée ; car à ce moment il se forme par hydrolyse autant d'amine que d'aldéhyde libérant une quantité d'acide exactement nécessaire pour neutraliser l'amine. Des essais ont montré que dans le cas présent la durée de l'extraction de l'aldéhyde et de la décantation au chloroforme était suffisamment faible pour ne pas gêner le dosage en provoquant l'hydrolyse de la base de SCHIFF.

Condensation du pipéronal :

Solution dans l'alcool absolu N/20 en amine et aldéhyde :

Avec l'heptylamine normale : à 39° : à blanc, le dosage du pipéronal donnait 10^{co} NaOH N/20, la solution a servi aux trois premières amines

Temps	cc. NaOH N/20	%
6 ^m	7,5	25
15 ^m	6	40
30 ^m	5	50
45 ^m	3,9	61
1 ^h	3	70
2 ^h	1	90

Avec l'amino-4-heptane à 39° :

Temps	cc. NaOH N/20	%
0 ^m	9,4	6
11 ^m	8	20
30 ^m	7,1	29
1 ^h	6	40
2 ^h	4,4	56
4 ^h	2,6	74
8 ^h	1,5	85

Avec le diméthyl-2-4-amino-3-pentane à 39° :

Temps	cc. NaOH N/20	%
0 ^m	10	0
30 ^m	8,4	16
1 ^h	7,2	28
2 ^h	6,2	38
3 ^h 30 ^m	5,5	45
6 ^h 20 ^m	4,5	55
9 ^h 20 ^m	3,6	64
24 ^h	1,5	85

Avec l'éthyl-3-amino-3-pentane à 39° : à blanc, le dosage de la solution de pipéronal donnait 9^{cc},6 NaOH N/20 :

Temps	cc. NaOH N/20	%
0 ^m	9,6	0
2 ^h	7,9	17
8 ^h	6,7	30
14 ^h 20 ^m	5	48
23 ^h	4	58
38 ^h	3	68
52 ^h	2,4	76
76 ^h	1,5	84

Condensation avec les éthers-sels

Les amines réagissant sur les éthers-sels donnent naissance aux amides. Nous avons fait nos condensations avec l'oxalate dibenzylque. L'équation de réaction se traduit par :



Nous avons été amenés à opérer dans le toluène sec comme solvant. L'oxalate est soluble et n'est nullement touché par l'eau acidulée pas plus que l'amide engendrée. L'alcool benzylique formé est lui-même retenu par le toluène. Pour suivre la réaction nous extrayons l'amine restante au moyen d'acide sulfurique titré et dosons en retour par la soude, après avoir reçu nos prises de 10^{cc} dans 50^{cc} de toluène.

Nous avons opéré en solution N/20 pour les deux réactifs, l'acide sulfurique était N/10 et la soude N/20. Pour l'œnanthylamine, l'amino-4-heptane et le diméthyl-2-4-amino-3-pentane nous avons employé le thermostat à 69°. En ce qui concerne l'éthyl-3-amino-3-pentane nous avons été obligés de monter la température et même à 115° la réaction s'est montrée extrêmement lente.

Condensation de l'oxalate dibenzilyque à 69°

Solution toluénique N/20 en amine et éther-sel.

Avec l'heptylamine normale : dosage à blanc de l'amine : 10^{cc}
Na OH N/20 :

Temps	cc. NaOH	%
3 ^m	11,6	16
9 ^m	13,5	35
15 ^m	15,4	54
30 ^m	16,7	67
1 ^h	17,8	78
2 ^h	18,6	86
3 ^h 30 ^m	19,1	91

Avec l'amino-4-heptane : dosage à blanc de l'amine : 11^{cc},5

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11,5	0
30 ^m	12,4	10,6
1 ^h	13,1	18,8
2 ^h	14,1	30
5 ^h 30 ^m	16	53
8 ^h 30 ^m	16,8	62
14 ^h	17,4	70
22 ^h	18	77,6
32 ^h 40 ^m	18,7	86

Avec le diméthyl-2-4-amino-3-pentane : dosage de l'amine à blanc : 10^{cc} :

Temps	cc. NaOH N/20	%
0 ^m	10	0
30 ^m	10,2	2
3 ^h	10,9	9
6 ^h	11,8	18
10 ^h	12,6	28
23 ^h	14,5	45
34 ^h	15,3	53
54 ^h	16,5	65
76 ^h	17,7	77

Des essais faits avec l'éthyl-3-amino-3-pentane n'ont donné aucun résultat. En doublant les concentrations et opérant en ampoules scellées à 115°, la réaction allait extrêmement lentement.

Saponification des dérivés formylés

Les amines condensées avec un anhydride d'acide donnent une amide ce corps peut s'obtenir facilement dans le cas du dérivé formylé par chauffage avec l'acide formique vers 150°. Au cours de la préparation des amines nous avons donné des indications concernant ces dérivés. Quand on les attaque par la soude, il y a scission, formation de formiate de soude et libération de l'amine de départ.



Il était prévisible que la facilité avec laquelle se ferait cette saponification était en rapport avec la structure du corps.

La réaction peut se suivre en dosant soit l'amine formée, soit la soude restant, des essais ont montré que les deux dosages se correspondent. Les essais sont reçus dans de l'eau recouverte d'éther de pétrole, agités puis décantés. La phase aqueuse est relavée à l'éther de pétrole puis dosée par H^2SO^4 titré en présence de phtaléine.

Les saponifications faites dans l'alcool dans des ballons comme pour les autres réactions donnent des résultats capricieux non coordonnés sans que nous puissions en donner une explication satisfaisante. Nous sommes obligés d'opérer en ampoules scellées. Une solution de soude N/1 dans l'alcool ordinaire est préparée, on pèse la quantité de dérivé formylé nécessaire à 25° de solution N/5 (1 200 molécule); on lui ajoute 5° de soude N/1 et complète à 25°.

Ces 25° versés dans un bécber à hauts bords où plongent des ampoules tarées sont mis sous vide partiel dans un siccateur. Une fois pleines, elles sont scellées, retardées et placées au thermostat. Chaque ampoule est reçue dans un flacon en verre épais où elle est brisée et le dosage a lieu comme mentionné plus haut *.

(*) Une ampoule brisée aussitôt sans avoir été mise au thermostat sert de point de départ.

Les % sont calculés en rapportant tous les dosages à ce poids de liquide témoin. Cette ampoule correspond au temps 0.

Amino-1-heptane à 100° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	2,0310	9,5	0
5 ^m	2,1709	9,1	10
15 ^m	2,4385	7,1	38
30 ^m	2,1615	4,1	59
50 ^m	2,5234	3,8	68
120 ^m	2,1865	2,1	79
240 ^m	2,3940	1,5	87

Amino-4-heptane à 100° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	2,2710	10,2	0
30 ^m	2,4440	9,2	16
80 ^m	2,0660	6,2	33
135 ^m	2,3570	6,3	40
270 ^m	2,4240	5	54
420 ^m	1,9000	3,2	63
12 ^h	3,0055	3,8	72

Diméthyl-2-4-amino-3-pentane à 100° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	1,6835	6,2	0
1 ^h 15 ^m	2,1380	7,4	6
4 ^h	2,8127	8,8	13
8 ^h	1,7704	5	23
14 ^h	2,4150	6	32
19 ^h	2,6845	5,8	40
32 ^h	2,0445	3,6	52
48 ^h	2,3250	3,2	62
72 ^h	1,8470	2	72

Ethyl-3-amino-3-pentane à 115° (9) :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	2,6287	6,4	0
5 ^h	2,9160	6	15
11 ^h	2,9690	5,1	29
22 ^h	2,4762	3	49
32 ^h	2,8535	3	57
43 ^h	2,5195	2,3	65

Les résultats ci-dessus montrent bien que le facteur stérique entre en jeu dans la facilité avec laquelle se démolissent les combinaisons formylées. Plus l'espace est encombré au voisinage de la fonction plus celle-ci présente de stabilité, ce qui est en accord avec la notion d'empêchement stérique.

Voici récapitulés dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus dans les diverses réactions avec les amines étudiées. Ce sont les temps des demi-réactions exprimés en minutes :

	Bromure de triméthylbenzyle T = 69°	Bromure de benzyle T = 69°	Pipéronal T = 39°	Oxalate dibenzyle T = 69°	Dérivés formylés T = 100°
Amino — 1 heptane	20 ^m	108 ^m	30 ^m	13 ^m	23 ^m
Amino — 4 heptane	54 ^m	360 ^m	90 ^m	290 ^m	190 ^m
Diméthyl -- 2 -- 4 -- amino -- 3 -- pentane	240 ^m	1020 ^m	285 ^m	1740 ^m	1740 ^m
Ethyl — 3 — amino — 3 — pentane	480 ^m	2400 ^m	960 ^m (T = 69°)	rien même à 115°	1560 ^m (T = 115°)

En comparant les données on voit facilement que la réaction dans tous les cas va en perdant de la vitesse quand on passe de l'amine à chaîne entièrement linéaire à celles dont le radical se ramifie autour

(9) Les ampoules mises d'abord à 100° accusaient une réaction très lente, 3 % en 1 h. 25 m., 6 % en 8 h. Nous les avons mises à 115°.

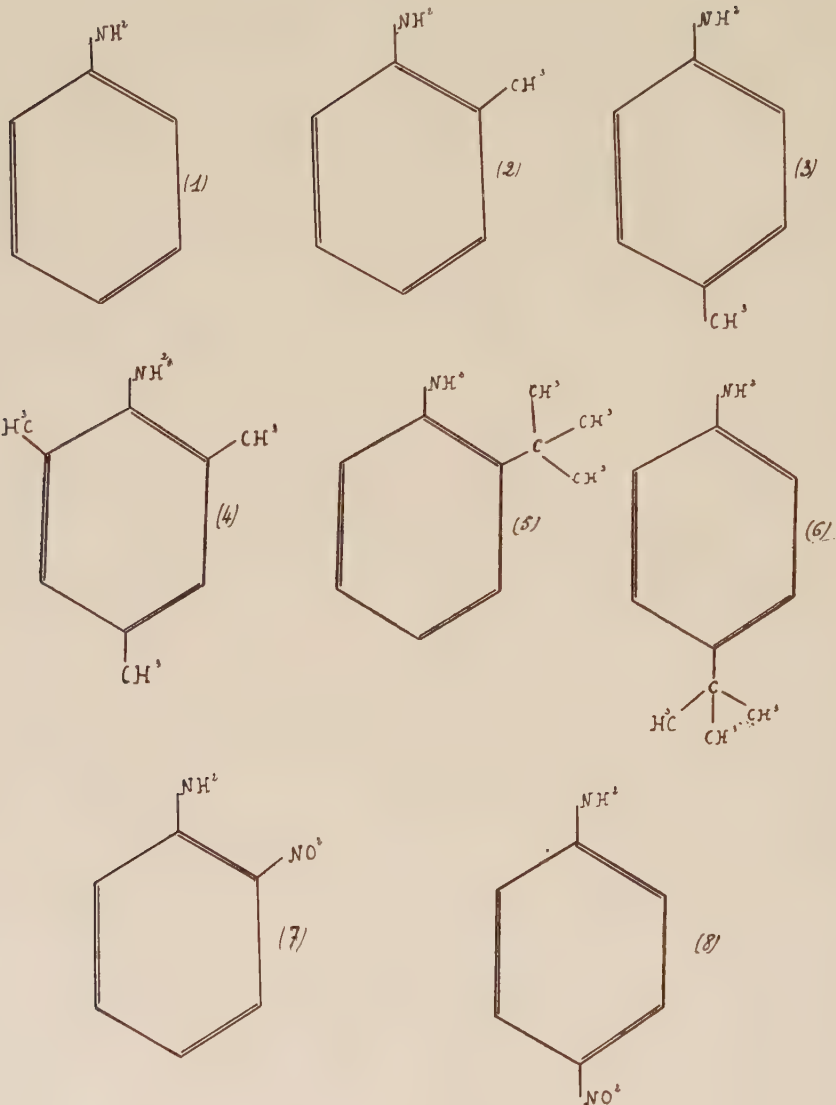
du carbone rattaché à l'azote. Les différences sont nettes surtout en ce qui concerne la dernière, qui avec l'oxalate dibenzyle refuse de se condenser même à 115° alors que son isomère précédent donne une réaction déjà à 69° . On trouve donc bien là la manifestation du facteur stérique qui se fait de plus en plus sensible quand on va de l'amine I à l'amine IV.

CHAPITRE IV

PREPARATION DES AMINES AROMATIQUES

Dans la suite de ce travail nous avons utilisé un certain nombre d'amines aromatiques dont voici le tableau :

1) Aniline, 2) o.toluidine, 3) p.toluidine, 4) mésidine, 5) o.pseudo-butylaniline, 6) p.pseudobutylaniline, 7) o.nitraniline, 8) p.nitraniline, répondant aux formules suivantes :



L'aniline, l'o.toluidine, la p.toluidine, l'o.nitraniline et la p.nitraniline ont été prises dans le commerce et purifiées.

Aniline. — Est d'abord distillée, on en fait le chlorhydrate que l'on purifie dans l'eau. Il fond à 198° . Par retour en arrière on obtient l'aniline distillant à : 183° - 184° .

O.toluidine. — La même technique est appliquée. Le chlorhydrate est fait cristalliser dans l'eau, il fond à 214°-215°. Par retour en arrière l'amine bout à 198°-199°.

P. toluidine : dissoute dans l'éther elle est précipitée par un courant d'acide chlorhydrique sec ; le chlorhydrate cristallisé dans l'eau donne par retour en arrière un corps passant à 90° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$; il cristallise et nous l'obtenons fondant à 45°.

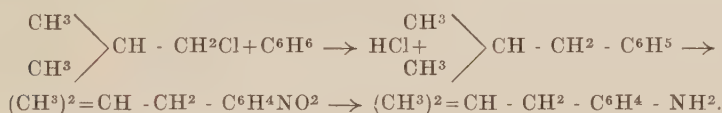
Ortho et Para nitranilines : elles sont purifiées par cristallisations dans l'eau pour ce qui est de l'o. nitraniline, on l'obtient fondant à 71°.

Dans l'alcool pour la p. nitraniline, elle fond à 146°.

Para et Ortho pseudobutylanilines

A. — Parapseudobutylaniline.

La méthode consiste à partir du chlorure d'isobutyle qui transformé en pseudobutylbenzène nitré en para donne l'aniline cherchée par réduction.



Chlorure d'isobutyle.

Ce chlorure ne se fait pas avec d'excellents rendements par saturation de l'alcool isobutylique par le gaz chlorhydrique en présence de chlorure de zinc. DARZENS (1) emploie le chlorure de thionyle, en le laissant tomber dans un mélange d'alcool et de pyridine destinée à neutraliser l'acide chlorhydrique formé. Le gaz sulfureux se dégage. Plus tard WILGA (2), puis PALIOT (3), au laboratoire, montrèrent que la présence de pyridine n'était pas nécessaire.

PALIOT introduit le chlorure dans l'alcool chauffé au bain-marie à 40°. Il élève ensuite la température à 60° pendant plusieurs heures puis distille et obtient un produit brut qu'il traite ensuite à l'eau alcaline et à l'eau pure.

On a suivi cette méthode mais sans chauffer tout au long de la réaction ; on chauffe d'abord légèrement l'alcool dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Dans cet alcool échauffé on laisse couler

(1) DARZENS : *Bt.* t. 9, p. 493 (1911).

(2) WILGA : *Travaux inédits*. Laboratoire de Chimie organique. Nancy.

(3) PALIOT : *Thèse de Doctorat*. Nancy. 1929.

assez rapidement le chlorure de thionyle, la réaction déclenchée aussitôt se poursuit d'elle-même. Le ballon se refroidit fortement sans que pour cela la réaction s'arrête. Quand l'introduction est terminée on chauffe environ une heure, puis remplaçant le réfrigérant par une grande colonne, on distille lentement de façon que le thermomètre ne dépasse pas 65°. Il se dégage toujours des vapeurs de SO^2 et HCl . La presque totalité du liquide distille ainsi. On le lave alors à l'eau légèrement alcaline puis à l'eau pure, sèche sur chlorure de calcium puis distille à la colonne. WILGA mentionne qu'il obtient un mélange des chlorures primaire et tertiaire. Pour nous, nous n'avons eu que de faibles têtes, la presque totalité de ce corps passant à 66-67°. On emploie toujours une quantité de chlorure de thionyle supérieure de 25 % à la théorie.

Pseudobutylbenzène.

La méthode de GOLDSCHMIDT (4) consistant à chauffer du benzène et de l'alcool isobutylique pendant plusieurs jours à 270° en présence de chlorure de zinc n'est pas commode.

Il est plus simple de faire appel à la réaction de FRIEDEL-CRAFTS comme le firent GOSSIN, SCHRAMM (5) et SENKOWSKI (6). Ils condensent le chlorure d'isobutyle avec le benzène anhydre en présence de chlorure d'aluminium et SCHRAMM montre qu'on obtient ainsi le pseudobutyl et non l'isobutylbenzène. KONOVALOV (7) arrive aux mêmes conclusions en opérant même à — 18°. Le chlorure d'aluminium joue un rôle dans l'isomérisation des radicaux. Mais tous ces auteurs ainsi que WILGA et PALIOT opèrent en employant une grosse quantité de chlorure d'aluminium (poids égal à celui du chlorure). Ils sont obligés d'aller lentement (48 heures) et d'opérer dans la glace, sans quoi ils provoquent des condensations plus avancées. Nous en avons fait l'essai en opérant à température ordinaire, les rendements ont notablement baissé.

Il est paru plus intéressant d'utiliser la méthode préconisée par BOEDTKER (8) pour préparer l'isopropylbenzène et employée aussi pour le pseudobutylbenzène, méthode plus élégante et plus rapide consistant à travailler à chaud avec une faible quantité de chlorure d'aluminium. Ces réactions de condensations étaient très sensibles à

(4) GOLDSCHMIDT : *B.*, t. 15, pp. 1066-1425.

(5) SCHRAMM : *M.*, t. 9, p. 615 (1888).

(6) SENKOWSKI : *M.*, t. 23, p. 2413.

(7) KONOVALOV : *J.*, pp. 1895-1514 ; *Bl.*, t. 3, pp. 16-865.

(8) BOEDTKER : *Bl.*, t. 3, pp. 31-966.

la pureté du chlorure d'aluminium, nous le sublimions toujours avant de nous en servir dans un long cylindre de cuivre fermé à une extrémité et portant près de l'autre orifice un manchon de circulation d'eau froide. Le chlorure mis au fond du tube est chauffé au méker et se condense dans la partie supérieure.

Le rendement en carbure peut tomber de 50 % à 30 % avec du chlorure d'aluminium non sublimé.

Voici le mode opératoire :

Dans un ballon muni d'une ampoule et d'un réfrigérant ascendant relié à un absorbeur à soude taré, on met un kilo de benzène sec et purifié au préalable par des lavages à l'acide sulfurique concentré. On y joint 15 grammes de chlorure d'aluminium sublimé. On chauffe ensuite au bain-marie maintenu pendant la durée de l'opération à 80°. Quand le benzène a pris une couleur foncée on laisse couler peu à peu le chlorure d'isobutyle. L'acide chlorhydrique dégagé est absorbé, quand tout le chlorure est introduit on continue à chauffer environ un quart d'heure.

Une pesée de l'absorbeur montre que la quantité d'acide dégagé est presque théorique. On laisse refroidir et verse ensuite sur la glace, décante, lave le benzène à l'eau chlorhydrique puis à l'eau pure. Nous évaporons le benzène entraînant l'eau dans les têtes (il n'est pas utile de sécher), ensuite on soumet le liquide à la distillation fractionnée. On élimine les têtes, puis le carbure passe à 166° avec un rendement un peu supérieur à 50 %.

Nitration du pseudobutylbenzène.

De nombreux auteurs ont déjà étudié cette question, ils ne sont pas tous d'accord sur les corps obtenus. SENKOWSKI (*loc. cit.*), par l'acide nitrique fumant, obtient deux corps qu'il suppose être les dérivés para et ortho. BAUR (9) et DUTOIT MALHERBE (10), par ce même procédé, n'obtiennent qu'un dérivé : le para.

WILGA appliquant cette méthode au pseudobutylbenzène tombe sur le dérivé para.

PALLOT en utilisant les mélanges acides nitrique et sulfurique, acide nitrique et anhydride acétique arrive à un mélange où prédomine le dérivé para.

Le nitrate d'éthyle que RAUDNITZ (11) employa avec succès dans des

(9) BAUR : *B.*, t. 27, p. 1610 (1894).

(10) DU TOIT MALHERBE : *Bl.*, t. 26-11, p. 145 (1919).

(11) RAUDNITZ : *B.*, t. 60, p. 738 (1927).

cas particulièrement difficiles où les autres agents de nitration menaient à l'échec, s'est montré inopérant ici pour obtenir le dérivé ortho avec rendement intéressant. Pour préparer ce dérivé il est nécessaire de prendre une méthode détournée que nous exposerons par la suite. Quant au dérivé para nous l'avons obtenu par ce même nitrate d'éthyle qui constitue une méthode simple et intéressante de sa préparation.

Nitrate d'éthyle.

Il a été préparé d'après la méthode décrite dans WEYL (*Los sen Ann. Supp.* 6-620 (1868).

Il purifie l'acide nitrique de son bioxyde d'azote par ébullition avec 1 % de son poids de nitrate d'urée, il refroidit et en prélève 200 gr. auxquels il ajoute 50 gr. de nitrate d'urée ; puis en refroidissant 200°^{co} d'alcool absolu. Le tout est mis dans une cornue tubulée munie d'un réfrigérant à eau et évaporé à moitié, il fait alors couler peu à peu un mélange fraîchement préparé de 200 gr. d'acide purifié avec 100°^{co} d'alcool absolu. Il préconise de chauffer au bain de sable, de ne pas aller à sec et de ne pas arrêter. Le mélange d'acide nitrique et d'alcool absolu pouvant donner lieu à une réaction assez vive sans nitrate d'urée (l'action oxydante ayant la prépondérance sur l'action nitrante) nous n'avons pas observé la méthode exactement. On fait le mélange : acide nitrique-alcool-nitrate d'urée, puis nous l'évaporons jusqu'à le réduire à environ vingt centimètres cubes. Par refroidissement le nitrate d'urée se précipite, on l'essore, le filtrat est ajouté au distillat formé de deux couches, l'inférieure est le nitrate d'éthyle, la supérieure est formée d'eau et d'alcool n'ayant pas réagi. On décante, lave le nitrate à l'eau, sèche sur CaCl_2 et distille dans un bain-marie saturé de chlorure de sodium. Le corps passe alors à 86°-87°. On le conserve dans des flacons jaunes.

Para-nitropseudobutylbenzène.

Nous avons donc employé la méthode de RAUDNITZ utilisée par PALIOT dans ce cas. Le pseudobutylbenzène est émulsionné le mieux possible dans environ cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré. L'émulsion est maintenue à une température d'environ -5° par un mélange glace-sel. On laisse tomber par petites portions le nitrate d'éthyle en agitant vigoureusement et cessant l'introduction tant que la température n'est pas redescendue au-dessous de zéro. On ajoute ainsi juste la quantité de nitrate d'éthyle nécessaire à la mononitration. Au terme de la réaction l'émulsion a laissé place à une solution homo-

gène limpide. On verse alors doucement le produit de réaction sur de la glace, le dérivé nitré donne une huile surnageante. Nous l'extrayons à l'éther, séchons sur CaCl_2 et distillons à la colonne sous vide. Nous obtenons un corps passant à $143^\circ\text{--}144^\circ$ sous 15 mm . SENKOWSKI obtenait un dérivé paranitré qu'il a pu faire cristalliser. SCHOESMITH et MACKIE (12) ainsi que PALIOT n'ont pu le faire cristalliser. Nous avons eu un liquide incristallisable, cependant parfois nous avons obtenu un corps se troublant légèrement à froid et redevenant limpide à chaud.

Parapseudobutylaniline.

Elle a déjà été préparée de diverses manières par plusieurs auteurs. STRUDER (13) chauffe pendant 6 heures du chlorhydrate d'aniline et de l'alcool isobutylique à 230° ; WILLGERODT et RAMPACHER (14) chauffent à 240° l'aniline, l'alcool et du chlorure de zinc. SENKOWSKI et DUTOIT MALHERBE (*loc. cit.*) l'obtiennent par réduction du dérivé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique. WILGA réduit le dérivé nitré par le noir de platine en solution étherée. C'est cette méthode que nous avons appliquée. Le dérivé nitré est dissous dans environ 10 fois son volume d'éther et soumis à l'hydrogénation. On fixe la quantité d'hydrogène presque théorique ; la solution étherée est séchée sur de la soude et précipitée par un courant d'acide chlorhydrique sec. On fait cristalliser ce chlorhydrate dans l'eau. Il fond à 251° .

Par retour en arrière en déplaçant par la soude, extrayant à l'éther, séchant et distillant on obtient l'amine cherchée, liquide distillant à $125^\circ\text{--}126^\circ$ sous 20 mm .

B. — *Orthopseudobutylaniline.*

Comme nous l'avons vu, les procédés précédents ne conduisent en somme qu'au dérivé para-nitré. L'ortho ne se produit qu'avec un rendement trop faible pour pouvoir être préparé pur par ces méthodes en quantités notables. Nous avons donc pris un chemin détourné emprunté déjà par PALIOT. La méthode consiste à pousser la nitration jusqu'au terme dinitro-2-4, de réduire partiellement ce dérivé en ortho-nitro-para-amino qu'une diazotation en milieu réducteur transforme en orthonitro simple.

(12) SCHOESMITH et MACKIE : *Soc.*, t. 133, p. 2334 (1928).

(13) STRUDER : *B.*, t. 14, p. 1472 ; *A.*, t. 211, p. 237 (1882).

(14) WILLGERODT et RAMPACHER : *B.*, t. 34, p. 3667 (1901).

Dinitro-2-4-pseudobutylbenzène.

Ce dérivé a été préparé par divers auteurs au moyen des procédés habituels de nitration, soit à partir du mononitro et l'acide nitrique fumant comme le fit BAUR. DUTOIT MALHERBE, SCHOESMITH et MACKIE (*loc. cit.*) l'obtiennent à partir du pseudobutylbenzène par chauffage avec un mélange de deux parties d'acide nitrique fumant et trois d'acide sulfurique concentré.

Nous l'avons fait comme PALIOT, avec le nitrate d'éthyle. Le mode opératoire est le même que pour le mononitro, quand la mononitration est achevée, ce qui se reconnaît à l'apparition d'un liquide limpide, on laisse la température s'élever vers 15° et on continue l'addition du nitrate en maintenant la température à cette valeur, car la nitration devient plus difficile et le nitrate pourrait s'accumuler sans réagir au fur et à mesure de son arrivée dans le liquide ; ce serait dangereux.

Dans la presque totalité des cas, la cristallisation du produit a lieu avant l'addition totale du nitrate, parfois nous avons une huile. Il est bon de ne pas attendre trop longtemps avant de verser le contenu du ballon avec précaution sur la glace, on observe souvent des débuts de décomposition avec libération de vapeurs nitreuses. Si le corps se prend en masse il suffit de l'essorer, on le fait ensuite cristalliser dans l'alcool ; dans le cas d'une huile on l'extrait à l'éther, sèche sur CaCl_2 et distille. On obtient une huile jaune clair passant à 125° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et cristallisant par la suite.

On obtient ainsi un corps fondant à 61°-62°.

Orthonitro-p-araaminopseudobutylbenzène.

Cette amine doit être obtenue par réduction partielle du dérivé précédent. Les essais faits par WILGA et PALIOT avec le noir de platine n'ont pas été concluants, ils obtenaient la diamine tout en n'ayant fixé que la quantité voulue d'hydrogène.

La méthode BEILSTEIN et KÜHLBERG (15) envoyant un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution ammoniacale alcoolique de dérivé dinitré a donné à WILGA la même diamine. C'est alors que PALIOT tenta d'utiliser un réducteur doux ayant donné de bons résultats dans des cas analogues : celui du 2-4-dinitrotoluène par

(15) BEILSTEIN et KÜHLBERG : *A.*, t. 155, p. 14 (1870).

BRAND (16), celui des para et ortho-nitro métaxylènes par VESELY et CHUDOZILOV (17).

L'emploi d'une solution de sulfhydrate de sodium donne les résultats attendus.

Elle est préparée en saturant par H^2S une solution de Na^2S , $9H^2O$ dans l'eau, on chasse l'excès de gaz sulfhydrique par un courant d'hydrogène.

La réaction de réduction s'écrit comme suit :



On voit qu'une molécule et demie de sulfhydrate est nécessaire à la réduction ménagée d'une molécule de dinitro.

On met le dérivé à réduire dans environ 3 parties d'alcool ordinaire que l'on chauffe pour le dissoudre ; dans la solution maintenue à l'ébullition on laisse couler peu à peu la solution de sulfhydrate en quantité exactement nécessaire à la réduction, l'ébullition est prolongée au minimum une heure, après quoi l'alcool est chassé en grande partie sous vide réduit. On observe un précipité rouge brique que l'on peut essorer parfois. Il vaut mieux diluer de beaucoup d'eau et extraire à l'éther. La solution étherée est séchée sur potasse et l'amine précipitée sous forme de chlorhydrate par un courant de gaz chlorhydrique sec. Il est fait cristalliser dans l'eau et fond à 189° . La réaction est en général quantitative.

L'amine est déplacée de son chlorhydrate par un excès de soude, elle se présente sous forme d'un solide, dont la couleur varie, fondant à 57° . Nous avons essayé de la purifier par distillation sous vide, nous ne sommes arrivés qu'à la décomposer en grande partie.

La purification de son chlorhydrate la fournit suffisamment propre pour les réactions ultérieures.

Orthonitropseudobutylbenzène.

Pour passer du corps précédent à celui-ci, il faut éliminer le groupement amino. On y arrive en le diazotant et en décomposant le diazoïque en milieu reducteur.

PALOT avait d'abord opéré la décomposition du diazo par chauffage, comme SCHOESMITH et MACKIE (*loc. cit.*), mais étant en présence d'un excès d'acide sulfurique, il y avait carbonisation et perte de produit. On a donc adopté la méthode qu'il employa par la suite :

(16) BRAND : *J. pr.* (2), t. 74, p. 470 (1906).

(17) VESELY et CHUDOZILOV : *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 44 pp. 352-360 (1923).

Une partie d'amine est dissoute dans trois d'alcool, la solution refroidie par la glace et le sel, est additionnée peu à peu de trois parties d'acide sulfurique concentré refroidi. Une fois le sulfate d'amine formé, on verse goutte à goutte une solution concentrée de la quantité de nitrite de sodium nécessaire. Parfois il y a dégagement d'azote, on le rend total par addition de petites quantités d'oxyde cuivreux ainsi que le faisaient ULMANN et ENGLI (18). La masse boursouffle mais nous n'avons pas observé d'élévation notable de température comme le dit PALIOT. Par de nouvelles additions d'oxyde cuivreux, on s'assure de la complète décomposition du diazoïque, on dilue alors avec beaucoup d'eau, essore, lave l'oxyde séparé à l'éther, on extrait ensuite la couche huileuse, la sèche sur CaCl_2 et distille. Le liquide obtenu, légèrement jaune, distille à $125^\circ\text{--}126^\circ$ sur 15 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Orthopseudobutylaniline.

SENKOWSKI (*loc. cit.*), ayant préparé l'orthonitro par nitration directe, le réduit en amine par l'étain et l'acide chlorhydrique.

PALIOT le réduit par le platine en solution acétique. Nous l'avons fait par le platine mais en solution dans l'éther, comme pour le dérivé para.

La solution étherée est directement décantée et séchée sur potasse puis précipitée à l'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorhydrate obtenu est d'abord lavé à l'éther pour en enlever le dérivé nitré non réduit, puis on le fait cristalliser dans l'eau. C'est un corps se décomposant avant de fondre. Mais comme les impuretés ne sont formées que de dérivé nitré, les lavages à l'éther et les cristallisations dans l'eau le purifient suffisamment.

L'amine est alors déplacée par la soude, extraite à l'éther séchée sur potasse et distillée.

C'est un liquide passant à $110^\circ\text{--}111^\circ$ sous 15 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. Elle brunit rapidement à l'air.

Mesidine

Cette amine a été préparée à partir du nitro-mésitylène par réduction au sodium et à l'alcool.

Le mésitylène a été préparé par notre camarade CALIN par condensation de l'acétone en présence d'acide sulfurique concentré. Il

(18) ULMANN et ENGLI : *B.*, t. 37, p. 2373 (1904).

existait plusieurs méthodes de nitration. FITTIG et STORER (19) remarquent que si l'acide nitrique fumant donne naissance au dinitromésitylène, l'acide ($d=1,38$) n'agit pas à froid. En chauffant au bain-marie, la réaction se déclenche. Ils versent le produit dans l'eau et entraînent à la vapeur. En général le corps entraîné mis dans l'alcool ne se prend pas en masse, on le distille, le mésitylène passe d'abord vers 160° , puis à 220° - 250° une huile qui cristallise.

SCHULTZ (20) traite par l'acide nitrique fumant la solution du mésitylène dans l'acide acétique, il chauffe au bain-marie, le produit est versé sur la glace et entraîné à la vapeur en présence d'une solution de soude destinée à bloquer l'acide formé par oxydation des méthyles du noyau et le mésitylène nitré sur ces mêmes méthyles.

BAMBERGER et RISING (21) opèrent d'une façon analogue, mais essorent d'abord les cristaux d'acide mésitylénique en suspension, mettent l'huile dans l'éther, lavent la solution à l'acide chlorhydrique, font bouillir quelques minutes avec une solution à 20 % de CO^3K^2 , agitent plusieurs heures avec une solution de potasse à 15 %. Ils chassent l'éther et entraînent l'huile à la vapeur. Ils obtiennent ensuite le nitromésitylène qui après cristallisation dans l'alcool se présente comme un corps jaune fondant à 41° - 42° .

C'est par cette dernière méthode que notre camarade CALIN l'a préparé.

Tous ces auteurs ont réduit leur dérivé nitré par le zinc et l'acide chlorhydrique, d'autres prennent l'étain. La méthode est assez longue, quand la liqueur est devenue homogène il faut la traiter par un courant de H^2S pour précipiter la majeure partie de l'étain. Par évaporation on obtient des cristaux de chlorhydrate d'amine, mais il peut donner un sel double avec l'étain. Nous avons cherché un moyen plus commode par l'hydrogénation au sodium et l'alcool absolu. Dans les conditions habituelles le dérivé nitré est dissous dans trente parties d'alcool environ puis additionné peu à peu de trois fois la quantité de sodium nécessaire à l'hydrogénation. Quand la réduction est terminée on reprend la masse par l'eau puis entraîne à la vapeur. L'alcool passe seul, puis l'amine est entraînée par l'eau. En général on ne retrouve pas de dérivé nitré et l'amine extraite à l'éther, séchée sur la potasse donne une quantité de chlorhydrate répondant presque au rendement théorique.

(19) FITTIG et STORER : *A.*, t. 147, p. 3.

(20) SCHULTZ : *B.*, t. 17, p. 477.

(21) BAMBERGER et RISING : *B.*, t. 33, p. 3625.

La mésidine déplacée de son chlorhydrate est un liquide passant à 122° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Les rendements de cette hydrogénation sont excellents et atteignent 95 % en chlorhydrate. Pour le purifier il est recommandable de prendre l'eau, car l'alcool le dissout avec trop de facilité. Il fond à 213°-214° avec légère décomposition.

Pour purifier la mésidine nous avons fait appel à sa base de SCHIFF avec l'aldéhyde benzoïque. Elle se fait facilement par simple chauffage dans l'alcool absolu dans lequel nous l'avons fait cristalliser. Elle fond à 43°. Une simple addition d'acide chlorhydrique l'hydrolyse instantanément et l'amine passant dans l'eau sous forme de chlorhydrate est séparée de l'aldéhyde.

Notre camarade CALIN (22) a essayé l'hydrogénation du nitromésitylène par le platine.

Des essais dans l'éther anhydre et l'acide acétique n'ont pas donné les résultats escomptés. Au contraire en milieu hétérogène éther-eau chlorhydrique il obtient d'excellents résultats ; l'inconvénient de la précipitation d'une partie du chlorhydrate en présence de l'éther, lui a fait choisir l'alcool-hydrochlorhydrique.

(22) CALIN : *Travaux inédits*, Laboratoire de Chimie organique, Nancy.

CHAPITRE V

RÉACTIONS DE CONDENSATION DES AMINES AROMATIQUES

Sur les aminés aromatiques, nous avons réalisé des condensations avec les bromures de benzyle et de triméthylbenzyle, l'aldéhyde salicylique, l'anhydride benzoïque. Au cours de l'exposé nous dirons pourquoi on n'a pas pu réaliser toujours les mêmes réactions que celles employées en série grasse.

Dans la série des amines aromatiques employées on voit que deux groupes sont à faire : d'un côté celles qui ne possèdent aucun encombrement autour de leur fonction mais diffèrent seulement dans un substituant placé en para du groupement amino : telles l'aniline, la p. toluidine, la p. pseudobutylaniline, la p. nitraniline ; d'un autre côté celles qui ont leur substituant en ortho de la fonction et par conséquent présentent un facteur stérique variable, telles l'o. toluidine, l'o. pseudobutylaniline et l'o. nitraniline. Enfin on peut mettre à part la mésidine qui tient à la fois des deux groupes précédents. On trouvera d'abord des généralités sur la mise au point des méthodes employées pour suivre les condensations de ces corps, puis les résultats obtenus avec groupes d'amines et les conclusions qu'on peut en tirer.

Condensation avec les bromures d'aryle

Une condensation dans les mêmes conditions que celles des amines aliphatiques a été envisagée. Certaines amines telles que les nitranilines étant trop peu basiques pour être dosées en retour comme on le faisait pour les amines grasses, on a suivi les réactions par dosage

de l'acide bromhydrique libéré. Celui-ci se fixant sur l'amine en excès est déplacé et bloqué par un excès de soude. Les amines employées ne rougissant pas la phtaléine il est facile de doser l'excès de soude par l'acide sulfurique. Dans les conditions du dosage les bromures d'aryle ne sont pas touchés.

Essai de condensation dans le toluène.

Nous nous sommes placés dans les conditions citées pour les amines grasses, en prenant des solutions toluéniques N/5 en amine et N/20 en bromure.

Des essais ont été faits avec l'aniline et le bromure de benzyle pour déterminer les conditions optima de condensation.

Les prises (10^{cc}) sont reçues dans 10^{cc} de soude N/10, agitées puis décantées ; le toluène lavé à l'eau jusqu'à neutralité à la phtaléine. La phase aqueuse est titrée par l'acide sulfurique N/20. Il est prouvé qu'à 69° la réaction ne démarre pas et à 100° elle se montre lente, il faut monter à 110° pour avoir quelque chose d'appréciable, mais il était à supposer qu'elle deviendrait extrêmement lente dans le cas de l'o. pseudobutylaniline par exemple. D'autre part, ce sont là des températures un peu élevées pour faire des comparaisons convenables du facteur stérique dont l'action tend à disparaître quand monte la température, elles nécessitent ensuite l'obligation d'opérer en ampoules scellées.

Des essais analogues ont été faits avec le bromure de triméthylbenzyle, on a constaté à nouveau la grande réactivité de ce corps ; une série de mesures faite à titre d'essais avec ce corps et l'aniline à 69° dans les conditions indiquées en tête de l'exposé donne les résultats suivants :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	10	0
10 ^m	8,9	11
20 ^m	8	20
40 ^m	5,5	45
60 ^m	2	80
90 ^m	0,5	95

Quand ces chiffres sont traduits par une courbe on aperçoit l'allure spéciale qu'elle a, une variation de vitesse dans le sens de l'augmentation est notée vers 40 %.

On a envisagé la possibilité d'un catalyseur soit positif se formant au cours de la réaction et agissant à partir d'une certaine concentration, soit négatif et s'éliminant peu à peu. Des essais à l'ébullition et en ampoules scellées à 110° donnent une même inflexion dans la courbe.

PEACKOK mentionne l'action du chlorure de benzyle sur quelques amines aromatiques, nous avons remarqué qu'il obtient des courbes régulières dans l'alcool à des températures de l'ordre de 40°. Nous avons employé ce solvant après avoir vérifié que son action sur les bromures était négligeable vis-à-vis de l'action sur l'amine (1).

En définitive l'étude de la condensation des amines aromatiques avec les deux bromures d'aryle a été faite au sein de l'alcool absolu à 0° (solution N/20 en bromure N/5 en amine). Les prélèvements de 10° sont recueillis dans 50° de toluène refroidis par des morceaux de glace. On ajoute 10° de soude N/10, agite, décante, lave le toluène à l'eau jusqu'à neutralité à la phthaléine. La solution aqueuse alcaline est dosée par l'acide sulfurique N/20.

Condensation avec les aldéhydes

On a vu en ce qui concerne les amines grasses que le pipéronal avait été employé; ce même aldéhyde a d'abord été essayé pour l'étude de sa condensation avec les amines aromatiques: des solutions N/10 de piperonal et d'aniline sont mélangées et mises à 69°. La réaction se fait mais nous la trouvons limitée à 14 %, ce fait était très étonnant, puisque c'est le mode de préparation de la base de SCHIFF correspondante qui s'obtient facilement ainsi. Des phénomènes analogues ont lieu pour l'o. toluidine donnant une limite de 17 %. Il fallait chercher la cause de cette anomalie dans le dosage même qui devait sans doute être faussé par une décomposition prématurée de base de SCHIFF.

Afin de voir s'il en était ainsi, nous avons préparé ces bases en mettant dans l'alcool absolu un mélange équimoléculaire d'aldéhyde et d'amine. La réaction se fait au bout de peu de temps, il y a

(1) Le bromure de benzyle agissant sur l'alcool seul à 39° donne 13 % en 15 h. 30 m. Mis en présence d'aniline la réaction se montre instantanée.

Pour le bromure de triméthylbenzyle, son action sur l'alcool a lieu dès 0° et atteint 5 % en 6 h., 25 % en 53 h. On verra dans la suite que quelques réserves seront à faire pour certaines amines dont la réactivité est faible.

échauffement de la masse et formation d'une louche, deux couches se forment. On décante l'inférieure qui se prend peu à peu en masse, la couche alcoolique supérieure est diluée à l'eau et extraite à l'éther. De la couche étherée se déposent encore des cristaux. Après avoir fait recristalliser dans l'alcool absolu, on obtient des corps jaunes. La base de l'o. toluidine fond à 97°-98°, celle de l'aniline à 67°,5-68° ; dans la littérature on la mentionne fondant à 65°.

Essai d'hydrolyse des bases de SCHIFF.

a) *Par les ions H^+* : On fait une solution N/10 de base de SCHIFF dans l'alcool, on en prélève 50^{cc} auxquels on ajoute 10^{cc} H^2SO^4 N/1 et on complète à 100^{cc} par 10^{cc} d'eau et 30^{cc} d'alcool. On a donc une solution N/20 en base de SCHIFF et N/10 en acide. On en prélève 10^{cc} et extrait avec le chloroforme le pipéronal formé s'il y a eu décomposition et on le dose comme à l'habitude. La solution est mise d'abord à 25° ; on cherche en somme ici l'état de la solution au temps 0, ou tout au moins après quelques instants de contact.

On a eu :

Temps	cc. Na.OH	%
0 ^m	8,8	88
30 ^m	8,8	88

On a donc là l'explication de l'arrêt apparent de la réaction, les prélèvements mis en contact avec les ions H^+ étaient hydrolysés. Cette valeur 88 % correspond à peu de chose près aux 14 % obtenus dans la limite de formation.

b) *Par l'eau seule* : Déjà l'eau seule à une action notable. Si on met 25^{cc} de la solution précédente de base qu'on additionne de 10^{cc} d'eau et qu'on dilue à 50^{cc} avec de l'alcool, au bout de quelques secondes l'hydrolyse est portée à 12 %. Donc l'alcool ne peut pas être employé comme solvant, car le tirage est impossible avec lui.

Avec un solvant non miscible à l'eau, tel que le toluène, il doit y avoir protection contre l'hydrolyse. Des essais montrent que la base de SCHIFF dans le toluène n'est pas entraînée par l'acide tandis que l'amine l'est ; le dosage de l'amine restante est donc possible, mais la réaction ne se fait pas dans ce solvant.

Une solution eût été de faire la réaction dans l'alcool absolu et de recevoir les prises dans un excès de toluène qui, en somme, se

substitue au premier solvant et lui confère ses propriétés protectrices. Mais pour l'aniline l'hydrolyse est encore trop importante dans ces conditions.

En faisant appel à des alcools supérieurs butylique et benzylique, on remarque que l'hydrolyse est encore appréciable avec le premier et négligeable avec le second.

En résumé :

La condensation du pipéronal avec l'aniline ou l'o. toluidine est faisable dans l'alcool absolu, mais le dosage est impossible.

Elle n'a pas lieu dans le toluène pour les deux amines.

Elle va lentement dans les alcools butylique et benzylique pour l'aniline et n'a pas lieu pour l'o. toluidine. Dans ces trois cas le dosage pourrait se faire.

Pour ces différentes raisons nous nous sommes adressés à un autre aldéhyde : l'aldéhyde salicylique, qui donne des réactions beaucoup plus rapides que le pipéronal.

Les bases de SCHIFF de l'aniline et l'o. toluidine ont d'abord été isolées, par la même méthode que précédemment.

Le dérivé de l'aniline cristallisé dans la ligroïne fond à 51°. Celui de l'o. toluidine cristallisé dans l'éther de pétrole fond à 47°-48°.

Avec ces bases de SCHIFF on a fait des essais systématiques cherchant à voir leur comportement au moment du dosage, quand en solution dans l'alcool absolu, elles sont reçues dans un excès de toluène et traitées par un acide. Le toluène joue un rôle protecteur, il n'y a pas hydrolyse sensible et dans ce cas les dosages peuvent être faits aussi bien en prenant l'alcool benzylique que l'alcool absolu comme solvant.

Nous avons fait des condensations dans les solvants suivants :

Alcool absolu pour toutes les amines

Alcool benzylique et toluène pour l'aniline et l'o. toluidine

Pétrole pour l'aniline

La technique employée est la suivante :

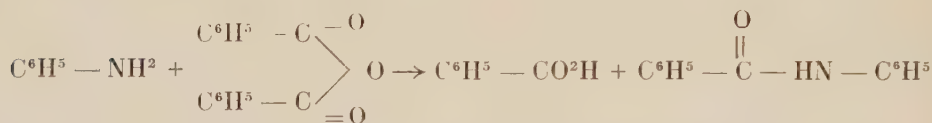
Les prélèvements de 10^{cc} de solution N/20 en amine et en aldéhyde dans le solvant choisi, sont reçus dans 50^{cc} de toluène. On ajoute 10^{cc} de H²SO⁴ N/10, agite, décante, lave le toluène à l'eau jusqu'à neutralité au bleu de bromophénol, puis dose par la soude N/20.

Si la réaction n'est pas commencée on trouve donc 10^{cc} de NaOH N/20. Si elle est terminée, 20^{cc} de soude sont nécessaires à la neutralisation de l'acide.

Condensation avec l'anhydride benzoïque

Partant d'un anhydride impur du commerce, nous l'avons traité par du chlorure d'acétyle. Il y a dissolution au fur et à mesure de l'ébullition. La liqueur se clarifie complètement. Le chlorure est distillé, l'anhydride passe ensuite sous vide à 210°. Il cristallise dans le rectificateur, on l'obtient fondant à 42°. C'est sur ce corps que nous avons essayé les condensations avec les amines aromatiques.

Ces réactions se traduisent par la formation d'amides et d'acide benzoïque.



Des essais préliminaires ont montré que le toluène était un solvant convenable. La réaction donnant naissance à de l'acide benzoïque, il est nécessaire d'avoir deux fois plus d'amine que d'anhydride.

Les solutions toluéniques sont donc N/20 en amine et N/40 en anhydride.

Les prises d'essais de 10°c recueillies dans 50°c de toluène sont additionnées de 20°c de soude N/40, qui extraient d'acide benzoïque libéré, on titre en retour en présence de phtaléine par l'acide sulfurique N/40.

La réaction non commencée se traduit en nombre de centimètres cubes d'acide de l'ordre de vingt.

La réaction terminée au contraire donne dix centimètres cubes. Nous recevions les prises d'essais dans un excès de toluène car les 10°c mis directement en contact avec la soude laissent précipiter l'amide à la surface de séparation des deux couches. Avec la méthode indiquée cet inconvénient disparaît.

Influence du facteur polaire

Nous avons fait observer au début de ce chapitre la distinction à faire entre les différentes amines. Dans un premier groupe ont été mises celles que ne diffèrent que par une substitution en para : l'aniline ; la p. toluidine ; la p. pseudobutylaniline ; la p. nitraniline.

Seules les substitutions en para différencient ces amines, leur grou-

pement fonctionnel est complètement libre et ne peut subir l'influence mécanique d'une substitution placée à proximité. Nous allons voir qu'elles ne se comportent pas identiquement vis-à-vis des divers réactifs qui leur sont opposés.

Voici les résultats obtenus dans leur condensation avec l'aldéhyde salicylique, les deux bromures d'aryle et l'anhydride benzoïque.

Le cas de la p. nitraniline et de l'aldéhyde salicylique n'a pas été étudié, car l'amine donne aux solvants ainsi qu'à l'eau une coloration jaune intense qui ne permet pas de voir les virages avec les indicateurs nécessaires au dosage en question : bleu de bromophénol ou héliantine.

Condensation du bromure de triméthylbenzyle à 0°

Solution N/20 en bromure, N/5 en amine dans l'alcool absolu. Les prises d'essais (10^{cc}) sont reçues dans 50^{cc} de toluène, on ajoute 10^{cc} NaOH N/10, agite, décante, lave le toluène à l'eau jusqu'à neutralité à la phtaléine et dose par H²SO⁴ N/20 (2) ;

Avec l'aniline :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
1 ^m	19,4	1
15 ^m	17,6	21
34 ^m	16,3	35
70 ^m	14,9	51
120 ^m	13,8	63
240 ^m	12,8	74
19 ^h	11,5	89

Avec la p. toluidine :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
3 ^m	19	5
10 ^m	17,7	20
24 ^m	16,2	36
45 ^m	14,9	51
75 ^m	13,8	63
180 ^m	12,6	76
420 ^m	11,9	84
28 ^h	10,9	95

(2) A blanc dans les conditions du dosage, 10^{cc} NaOH N/10 absorbent 19^{cc} 5 H²SO⁴ N/20.

Avec une amine rapide, p. toluidine, la réaction laissée plusieurs jours, les dosages demandent toujours 10^{cc}, 5 H²SO⁴.

Avec la p. pseudobutylaniline :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
2 ^m	19,2	3
10 ^m	17,5	22
25 ^m	15,5	44
45 ^m	14,2	59
75 ^m	13,4	67
160 ^m	12,5	78
18 ^h	10,9	95

Avec la p. nitraniline :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
30 ^m	19,4	1
130 ^m	19,1	5
420 ^m	18,5	11
20 ^h 20 ^m	17,3	24
27 ^h 20 ^m	16,6	32
44 ^h 20 ^m	15,2	48
54 ^h 20 ^m	14,7	53
70 ^h	14	61

*Condensation du bromure de benzyle à 0°**Avec l'aniline :*

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
15 ^m	19,3	2
45 ^m	19	5
90 ^m	18,5	10
240 ^m	17,4	23
480 ^m	15,9	40
11 ^h	15,1	49
24 ^h	12,9	73
34 ^h	12,1	82

Avec la p. toluidine :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
15 ^m	19,2	3
45 ^m	18,6	10
90 ^m	17,8	18
225 ^m	16,2	36,5
360 ^m	15,2	48
9 ^h 30 ^m	14,1	60
23 ^h 30 ^m	11,6	88

Avec la p. pseudobutylaniline :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
30 ^m	18,8	7,7
110 ^m	17,5	22
240 ^m	15,9	40
420 ^m	14,5	55
10 ^h	13,6	65
23 ^h	11,4	90

Condensation de l'aldéhyde salicylique à 25°

Solution N/20 en aldéhyde et amine dans l'alcool absolu. On reçoit les essais (10^{cc}) dans 50^{cc} de toluène, ajoute 20^{cc} H²SO⁴ N/20, décante, lave le toluène jusqu'à neutralité au bleu de bromophénol et dose par NaOH N/20 (3).

Avec l'aniline :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11	0
15 ^m	12,3	15
30 ^m	13,4	28
60 ^m	14,5	41
90 ^m	15,4	52
154 ^m	16,4	63
300 ^m	17,4	75
540 ^m	18	82

Avec la p. toluidine :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10	0
15 ^m	12,6	27
30 ^m	14,1	43
45 ^m	14,9	51
90 ^m	16,2	65
150 ^m	17	74

Avec la p. pseudobutylaniline :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,5	0
15 ^m	12,8	26
30 ^m	14,3	42
45 ^m	15	50
75 ^m	16,1	62
105 ^m	16,8	70
180 ^m	17,7	80

Condensation de l'anhydride benzoïque à 0°

Solution N/40 en anhydride et N/20 en amine dans le toluène sec :

Les prises de 10^{cc} sont reçues dans 50^{cc} de toluène, on ajoute 20^{cc} de NaOH N/40, agite, décante, lave à l'eau le toluène jusqu'à neutralité à la phthaléine et dose par H²SO⁴ N/40.

(3) Dans les conditions du dosage, 10^{cc} H²SO⁴ N/10 absorbent 19^{cc}, 5 NaOH N/20.

Avec l'aniline :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
1 ^m	19,2	6
10 ^m	18	18
25 ^m	16,2	36
38 ^m	14,5	53
60 ^m	12,1	77
135 ^m	10,2	96

Avec la p. toluidine :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
2 ^m	19	8
7 ^m	16,4	34
15 ^m	12,3	75
45 ^m	9,8	—

Avec la p. pseudobutylaniline :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
5 ^m	17,2	26
10 ^m	15,4	44
25 ^m	11,2	86
60 ^m	9,8	—

En résumé on peut consigner les résultats dans le tableau ci-dessous, indiquant les temps des demi-réactions en minutes.

	Bromure de triméthylbenzyle	Bromure de benzyle	Aldéhyde salicylique	Anhydride benzoïque
	T = 0	T = 0	T = 25°	T = 0
Aniline	70 ^m	685 ^m	90 ^m	36 ^m
P. toluidine	45 ^m	395 ^m	45 ^m	9 ^m
P. pseudobutylaniline	33 ^m	360 ^m	45 ^m	13 ^m
P. nitraniline	2880 ^m	—	—	—

On voit que la réactivité baisse quand on passe des anilines substituées par les radicaux alcoylés, à l'aniline elle-même et à la p. nitraniline.

Ces substituants n'apportent aucun empêchement stérique, mais agissent sur la basicité de l'amine ainsi que les montrent les chiffres suivants :

(K 25° : aniline $5,4 \times 10^{-9}$; p. toluidine $1,72 \times 10^{-10}$;
p. nitraniline $1,3 \times 10^{-12}$)

Un facteur important à faire intervenir dans le comportement des amines vis-à-vis des réactifs est donc le facteur polaire. Il peut influencer la marche de la réaction dans le sens du facteur stérique ou à l'opposé. Il faut donc s'attendre dans la famille des amines à des anomalies dues à la superposition des deux facteurs.

Influence du facteur stérique

Pour étudier ce facteur nous avons choisi des anilines possédant des substituants en ortho de la fonction amine. Son influence ne sera pas seule à se faire sentir, étant donné ce que nous avons vu précédemment. Si les radicaux substituants agissent par leur structure, ils influent aussi sur la basicité de l'amine. Ce que nous allons donc mesurer sera dû à la superposition des facteurs stérique et polaire.

La comparaison a porté sur : l'aniline, l'o. toluidine, l'o. pseudo-butylaniline et l'o. nitraniline.

Condensation du bromure de triméthylbenzyle à 0°

Avec l'o. toluidine :

Temps	cc. SO ⁴ H ²	%
0 ^m	19,5	0
20 ^m	18,3	13
60 ^m	17,3	24
120 ^m	16,3	35
180 ^m	15,5	44
300 ^m	14,4	56
480 ^m	13,5	66
22 ^h	11,6	88

Avec l'o. pseudobutylaniline :

Temps	cc. SO ⁴ H ²	%
0 ^m	19,5	0
17 ^m	19,5	6,6
45 ^m	18,5	11
120 ^m	17,6	21
360 ^m	16	39
600 ^m	14,8	52
23 ^h 30 ^m	12,7	75
48 ^h	11,4	90

Avec l'o. nitraniline :

Temps	cc. SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
1 ^h	19,3	1,5
4 ^h 40 ^m	18,9	6,6
8 ^h 10 ^m	18,5	11
22 ^h 40 ^m	17,6	21
32 ^h 20 ^m	17	28
51 ^h	15,9	40
70 ^h	15	50

Condensation du bromure de benzyle à 0°

Avec l'o. toluidine :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
30 ^m	19,2	2,5
90 ^m	18,9	6
240 ^m	18,2	14
540 ^m	16,8	30
11 ^h 30 ^m	16,5	33
24 ^h	14,4	57
32 ^h	13,4	68
48 ^h	12,4	79

Avec l'o. pseudobutylaniline :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
2 ^h	19,3	2
10 ^h	18,4	12
24 ^h	17,1	26
34 ^h	16,2	36
48 ^h	15,2	48
58 ^h	14,7	53
72 ^h	14	61
106 ^h	13	72

Condensation de l'aldéhyde salicylique à 69°

Solution N/20 en amine et aldéhyde dans l'alcool absolu

Avec l'aniline :

Temps	cc. NaOH	%
3 ^m	12	11,7
9 ^m	13,5	29
15 ^m	15,1	48
27 ^m	16,3	62
47 ^m	17,2	73
75 ^m	17,8	80

Avec l'o. toluidine :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11,5	0
6 ^m	12,6	14
15 ^m	13,3	23
30 ^m	14,5	37,5
60 ^m	15,9	55
90 ^m	16,6	64
150 ^m	17,4	73
270 ^m	18	81
540 ^m	18,5	87,5

Avec l'o. pseudobutylaniline :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11,5	0
30 ^m	12,45	12
60 ^m	13,3	22
120 ^m	14,2	34
240 ^m	15,5	50
360 ^m	16,45	62
540 ^m	17,3	72
23 ^h	18,3	85

Condensation de l'anhydride benzoïque :

Solution N/40 en anhydride et N/20 en amine dans le toluène sec.

Avec l'o. toluidine à 69° :

Avec l'o. pseudobutylaniline à 69° :

Temps	cc. NaOH	%
3 ^m	19,1	7
15 ^m	18	18
30 ^m	16	38
45 ^m	14,4	54
60 ^m	13,1	67
90 ^m	11,4	84

Temps	cc. NaOH	%
30 ^m	19,2	6
60 ^m	18,2	16
150 ^m	16,5	33
240 ^m	15,3	45
360 ^m	14,5	53
600 ^m	13,8	60
23 ^h 40 ^m	12,8	70

Avec l'o. toluidine à 0° (4) :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	19,8	0
60 ^m	18,7	11
150 ^m	17,2	26
290 ^m	15	48
370 ^m	13,8	60
530 ^m	12,2	76

(4) Le tableau à l'aniline a été donné précédemment page 76.

Avec l'o. nitraniline la réaction ne démarre pas, même après un séjour de 4 jours au thermostat.

Cas de la mésidine.

En plus des amines précédentes nous avons étudié la mésidine qui présente un substituant para et deux substituant ortho. Par conséquent nous avons ici deux substituants jouant un rôle au point de vue stérique et un autre au point de vue polaire, en sens inverse des deux premières d'après ce qui a été dit plus haut.

Voici les résultats obtenus avec cette amine.

Bromure de triméthylbenzyle
à 0° :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
20 ^m	18,7	9
60 ^m	17,8	19
120 ^m	16,9	29
240 ^m	15,5	44
420 ^m	14,3	58
660 ^m	13,3	69
24 ^h	11,8	86
34 ^h	11,5	89

Bromure de benzyle à 0° :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	19,5	0
30 ^m	19,4	1
90 ^m	19,2	3
240 ^m	18,6	10
540 ^m	17,6	21
660 ^m	17,3	24
24 ^h	15,5	44
33 ^h	14,6	54
48 ^h	13,6	65
58 ^h	13	72

Aldéhyde salicylique à 69° :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	13	0
5 ^m	13,5	8
30 ^m	14,4	22
45 ^m	15,8	44
247 ^m	16,6	55
420 ^m	17,4	68
660 ^m	18	77

Anhydride benzoïque à 69° :

Temps	cc. H ² SO ⁴	%
3 ^m	19,3	5
15 ^m	18,8	10
30 ^m	18,4	14
60 ^m	17,7	21
120 ^m	16,6	32
240 ^m	14,8	50
360 ^m	13,4	64
540 ^m	12,1	77
24 ^h	10,3	95

En résumé les résultats acquis peuvent être consignés dans le tableau suivant. (Temps en minutes des demi-réactions).

	Bromure de triméthyl- benzyle T = 0°	Bromure de benzyle T = 0°	Aldéhyde salicylique T = 69°	Anhydride benzoïque	
				T = 69°	T = 0°
Aniline	70 ^m	685 ^m	15 ^m		36 ^m
O. toluidine	300 ^m	1200 ^m	51 ^m	43 ^m	310 ^m
O. pseudobutylaniline	550 ^m	3120 ^m	240 ^m	300 ^m	
O. nitraniline	4200 ^m		—	rien au bout de 4 jours	
Mésidine	315 ^m	1740 ^m	192 ^m	240 ^m	

On peut en conclure que la vitesse de réaction va en diminuant quand la ramification du radical substituant en ortho augmente. C'est bien conforme à la théorie de l'empêchement stérique et en accord avec ce qu'on pouvait attendre.

Cependant, comme nous l'avons dit précédemment, il est possible que nous ayons à la fois l'action de deux facteurs polaire et stérique. En comparant les constantes de dissociation des amines on a :

$$\begin{aligned} \text{K } 25^\circ : \text{Aniline } 5,4 \times 10^{-10} ; \text{ o. toluidine } 3,3 \times 10^{-10} ; \\ \text{ o. nitraniline } 0,56 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

Donc les substituants alcoyles en ortho abaissent un peu la basicité ; il faut reconnaître que nous avons mesuré l'influence des deux facteurs qui ici agissent dans le même sens. Dans le cas de l'o nitraniline, les vitesses de réaction sont notablement abaissées, c'est qu'ici le facteur polaire est très important et agit avec le facteur stérique.

Influence du Solvant

Dès 1890 MENSCHUTKIN avait indiqué l'influence notable que jouait le solvant dans les condensations, conclusion tirée de l'action de l'iodure d'éthyle sur la triéthylamine. En prenant comme unité la vitesse dans l'hexane il obtient :

Hexane	1	Benzène	38,2
Ether ordinaire	4,2	Oxyde de phényle	117,7
Acétate d'éthyle	123,9	Benzoate d'éthyle	143,9
Alcool éthylique	203,3	Alcool benzylique	742,2

La vitesse croît quand on passe du carbure à l'éther oxyde, à l'éther-sel et l'alcool et quand on va de la série grasse à l'aromatique.

Nous avons voulu voir si ce phénomène se répétait dans le cas d'autres condensations, celui de l'aldéhyde salicylique avec l'aniline et l'o. toluidine.

A cet effet nous avons mesuré les vitesses de réactions correspondantes en prenant comme solvants ; l'alcool benzylique, l'alcool absolu, le toluène, la ligroïne.

Nous avons ainsi un alcool et un carbure de série aromatique et de série grasse. Les résultats obtenus sont consignés ci-après.

Condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'aniline et l'o. toluidine

Dans l'alcool benzylique en solution N/20 à 0° (5).

Aniline :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,7	0
3 ^m	12,5	20
8 ^m	14,1	38
16 ^m	15,8	58
23 ^m	16,4	65
50 ^m	17,5	77
120 ^m	18,1	83

O. toluidine :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11,7	0
5 ^m	12,2	6
20 ^m	13,3	20
35 ^m	14,2	32
55 ^m	15	42
145 ^m	16,2	58
165 ^m	17	68
315 ^m	17,7	77
555 ^m	18,1	82

(5) Un dosage de l'acide dans les mêmes conditions donne 19^{cc} 6 H²SO⁴.

Dans l'alcool absolu.

Aniline à 0° :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11	0
30 ^m	11,6	7,5
90 ^m	12,8	21
210 ^m	14,2	37
420 ^m	15,5	50
600 ^m	16,1	59
900 ^m	17	70

O. toluidine à 0° :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11,5	0
30 ^m	11,7	3
60 ^m	12	6
120 ^m	12,6	14
210 ^m	13,3	23
300 ^m	13,9	30
480 ^m	14,7	40
720 ^m	15,5	50
24 ^h	16,7	65
32 ^h	17,1	70

Aniline à 39° :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11	0
3 ^m	11,6	7
15 ^m	12,7	20
30 ^m	14,2	37,6
60 ^m	15,5	53
90 ^m	16,5	64
150 ^m	17,4	75
270 ^m	18	82

O. toluidine à 39° :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	11,5	0
15 ^m	12,4	11
30 ^m	13,5	25
60 ^m	14,3	38
90 ^m	15,1	45
150 ^m	15,8	54
300 ^m	16,8	66
550 ^m	17,8	79

Dans le toluène (6).

Aniline à 39° :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,5	0
1 ^j	10,8	3,3
3 ^j	11,2	7,5
7 ^j	12,3	19
13 ^j	13,2	30
44 ^j	15,2	50

Aniline à 69° :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,5	0
3 ^h	10,8	3,3
27 ^h	12,4	20
51 ^h	13,2	30
4 ^j	14,4	41
8 ^j	15,5	54
13 ^j	16,2	61
24 ^j	17	70
33 ^j	17,2	74

(6) Un dosage à blanc de l'acide dans les conditions de dosage donne 19°, 8 pour 20° NaOH.

O. toluidine à 69° :

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	12	0
27 ^h	12,5	6,5
3 ^j	13,5	19,2
8 ^j	15	38
15 ^j	16,2	51
23 ^j	16,6	58
32 ^j	16,9	62

Dans la ligroïne aniline à 69°.

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	12	0
1 ^j	12,2	2,5
5 ^j	14	25
11 ^j	15,5	44
17 ^j	16,1	52
26 ^j	16,9	62

En résumé nous avons pour la demi-réaction les temps suivants en minutes :

	Alcool benzylique T = 0°	Alcool absolu			Toluène		Ligroïne T = 69°
		T = 0°	T = 39°	T = 69°	T = 39°	T = 69°	
Aniline	12 ^m	420	54	15	63.360	9.540	21.600
<i>O.</i> toluidine.....	84 ^m	720	120	51	—	19.920	

Nous avons donc des résultats concordant avec ceux de MENSCHUTKIN. La vitesse croît du toluène à l'alcool benzylique, de la ligroïne à l'alcool absolu, et aussi de la ligroïne au toluène de l'alcool absolu à l'alcool benzylique.

Si nous prenons les bromures d'aryle et les amines aromatiques on se rappelle que dans le toluène, la vitesse était faible même à 69° et que dans l'alcool absolu elle était devenue grande à 0°.

Nous avons en outre fait des essais en prenant des mélanges de

solvants pour nous rendre compte de la façon dont agissait le solvant sur la réaction.

Nous avons repris les condensations de l'aldéhyde salicylique avec l'aniline dans l'alcool benzylique et le toluène en mettant respectivement 5 % de toluène et 5 % d'alcool benzylique. Les résultats ont été les suivants :

*Alcool benzylique + 5 %
de toluène à 0° :*

Temps	cc. NaOH	%
3 ^m	12	16
11 ^m	14,1	40
21 ^m	15,3	53
36 ^m	16,1	62
60 ^m	16,7	69
120 ^m	17,4	77
165 ^m	17,7	80

Le dosage à blanc de l'amine donne 10^{cc} 5.

*Toluène + 5 % d'alcool
benzylique à 69° :*

Temps	cc. NaOH	%
0 ^m	10,8	0
30 ^m	11,3	6
120 ^m	12,2	16
240 ^m	13,2	27
600 ^m	14,7	45
19 ^h	16	59
24 ^h	16,4	64
43 ^h	17	71
67 ^h	17,3	75

Le dosage à blanc donne 10^{cc} 8.

Nous avons pour les demi-réactions les temps suivants :

18 m. pour l'alcool benzylique + 5 % de toluène
750 m. pour le toluène + 5 % d'alcool benzylique

En extrapolant les chiffres obtenus à 69° en supposant que le coefficient de température est le même pour le toluène additionné d'alcool benzylique nous avons les chiffres suivants en minutes :

alcool benzylique.	12 m.	alcool benzylique	
toluène	792.000 m.	+ 5 % de toluène	18 m.
		toluène + 5 %	
		d'alcool benzyli-	
		que	621.750 m.

Nous ne sommes pas en présence d'un effet catalytique, car les différences observées sont faibles et les proportions de toluène ou d'alcool benzylique ajoutées sont énormes (environ 1/20 m.) par rapport aux quantités de réactifs mis en jeu (environ 1/200 m.), mais, en présence d'un effet de masse du solvant.

Saponification des dérivés formylés

Nous avons étudié sur les amines aromatiques la saponification des dérivés formylés par la même méthode que pour les amines grasses.

Dérivé de l'aniline : obtenu par action de l'acide formique sur l'aniline suivant le procédé habituel. On le purifie par distillation sous vide, il bout à 166° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et fond à 47°.

Dérivé de l'o. oluidine : est un corps qui cristallisé dans l'alcool fond à 62°.

Dérivé de la p. toluidine : analogue au précédent, il fond à 53° dans les mêmes conditions.

Dérivé de la p. pseudobutylaniline : préparé par la méthode habituelle, c'est un corps qui reste liquide un certain temps avant de se prendre en masse peu à peu. On le fait cristalliser dans la ligroïne, il fond à 59°.

Dérivé de la p. nitriline : est obtenu à partir de la formanilide dissoute dans de l'acide nitrique fumant refroidi par la glace. En recevant le liquide dans de l'eau, il y a précipitation d'un corps qu'on obtient fondant à 194° en le purifiant dans l'alcool.

Dérivé de l'o. nitriline : préparé par l'acide formique et l'o. nitriline, il fond à 122° après cristallisation dans l'alcool.

Dérivé de la mésidine : même préparation, il fond à 177° par cristallisation dans l'alcool.

Aniline à 69° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	2.2798	9,5	0
15 ^m	1.6900	6,3	10
37 ^m	2.3798	8,1	18
60 ^m	2.2619	6,9	26
90 ^m	1.9326	5,1	35
150 ^m	2.2185	4,7	48
240 ^m	2.2386	3,8	59
300 ^m	2.3285	1,1	88

P. toluidine à 69° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	1,9600	9,2	0
20 ^m	2,6821	10,6	16
35 ^m	2,1105	7,7	22
50 ^m	2,4598	8,5	27
80 ^m	2,2228	6,6	37
165 ^m	1,6070	3,7	53
240 ^m	2,3861	4,3	61
390 ^m	2,4080	3,2	72
540 ^m	2,1790	2,3	78

P. pseudobutylaniline à 69° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 m	2,0732	9,1	0
30 ^m	2,4340	9,1	15
60 ^m	2,4166	7,2	32
95 ^m	2,2020	5	48
140 ^m	2,3937	4,1	61
390 ^m	2,2952	2,2	78

O. toluidine à 69° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	2,2446	10	0
30 ^m	2,3325	9,3	10
90 ^m	2,6438	8,9	25
150 ^m	2,1235	5,9	36
240 ^m	2,2165	5,1	49
420 ^m	2,4952	3,9	64
540 ^m	2,1043	2,6	72
	2,3871	1,7	84

Mésidine à 69° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	2,4460	10,7	0
2 ^h	2,6310	11,3	2
10 ^h	2,4483	9,8	8,5
23 ^h	2,3102	7,7	26
33 ^h	1,8784	5,4	33
48 ^h	2,4644	6	43
57 ^h	2,3820	5,6	49
80 ^h	2,2210	4	58

Mésidine à 100° :

Temps	Poids de liquide	cc. H ² SO ⁴	%
0 ^m	1,5675	7,6	0
30 ^m	2,4795	10,8	10
65 ^m	2,2350	8,9	18
155 ^m	2,5224	8,6	30
405 ^m	2,8182	7,4	46
11 ^h 45 ^m	2,2070	4,7	56
13 ^h 35 ^m	2,2255	4,5	60
18 ^h	2,4154	3,8	68

Nous avons donc le tableau suivant pour les demi-réactions (temps en minutes) :

Aniline T = 69°	p.toluidine T = 69°	p.pseudobutyl- aniline T = 69°	o.toluidine T = 69°	mésidine		nitranilines temp. ordinaire
				T = 69°	T = 100°	
168 ^m	144 ^m	100 ^m	240 ^m	3.420 ^m	500 ^m	instantanée

Nous n'avons pas pu faire de mesures avec les p. et o. nitroformanilides.

Le temps nécessaire à la préparation de l'expérience était suffisant pour que l'ampoule témoin accusât une réaction terminée à la température ordinaire.

Les résultats obtenus traduisent l'influence notable du facteur sté-

rique, la saponification est d'autant plus difficile que la fonction est plus entourée. Des essais faits sur le dérivé de l'o. pseudobutylaniline, mais que nous ne publions pas à cause de la pureté insuffisante du corps obtenu, montrent une saponification plus lente que pour la mésidine.

Le fait de la rapidité de destruction des dérivés o. et p. nitrés s'explique quand intervient le facteur polaire. Une basicité plus ou moins forte confère une stabilité proportionnelle. Nous devons nous attendre à une destruction moins rapide pour les dérivés des p. toluidine et p. pseudobutylaniline que pour celui de l'aniline.

Nous l'avons trouvée plus rapide pour la p. pseudobutylaniline et du même ordre pour la p. toluidine.

Nous retrouvons d'ailleurs des résultats concordant avec ceux de DAVIS. Il étudie la saponification de quelques anilides par la soude. En ce qui concerne les formanilides, celle de l'o. toluidine est moins vite détruite que celle de l'aniline dont la décomposition est du même ordre que celle de la p. toluidine. Les o. et p. nitroformanilides se décomposent presque instantanément.

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons préparé quatre heptylamines primaires isomères, dont le groupement fonctionnel est de plus en plus soumis à l'action du radical auquel il est rattaché, par suite de la ramification de ce dernier.

Nous avons étudié le comportement de ces corps vis-à-vis des bromures de benzyle et de 2-4-6 triméthylbenzyle, du pipéronal, de l'oxalate dibenzylrique, la saponification de leurs dérivés formylés.

Dans le tableau suivant nous avons mis en relief l'action de la structure du radical en groupant les rapports des temps mis pour accomplir une demi-réaction (le temps mis par l'amine la plus rapide étant pris comme unité) :

	Bromure de triméthyl- benzyle T = 69°	Bromure de benzyle T = 69°	Piperonal T = 39°	Oxalate dibenzylrique T = 69°	Dérivés formylés iT = 100°
Amino-1-heptane....	1	1	1	1	1
Amino-4-heptane....	2,7	3,3	3	22	8,2
Diméthyl-2-4-amino- 3-pentane	12	9,4	9,5 très lent	133	75,6 très lent
Ethyl-3-amino-3-pen- tane	24	22	on opère à 69°	ne réagit pas	on opère à 115°

Nous voyons donc que le temps mis par chaque amine pour réagir va en croissant quand la structure du radical apporte un encombrement plus important de l'espace entourant le groupement amino donc quand le facteur stérique croît.

Dans la série aromatique nous avons préparé les o. et p. pseudo-butylainilines et la mésidine que nous avons comparées avec l'aniline, les o. et p. toluidines, les o. et p. nitranilines, dans leurs condensa-

tions avec les deux bromures précédents, l'aldéhyde salicylique, l'anhydride benzoïque et la saponification des formanilides.

Nous avons montré l'entrée en jeu de plusieurs facteurs : un facteur polaire dépendant de la basicité de l'amine, elle-même régie par la nature des substituants placés en para du groupe amino.

Un facteur stérique dû à la structure du radical placé en ortho du groupement fonctionnel.

Enfin le facteur solvant pouvant influencer dans de grandes limites la réactivité des corps en présence.

Voici dans le tableau suivant, les rapports des temps nécessaires à l'accomplissement de la demi-réaction quand on prend comme unité celui relatif à l'aniline.

Influence du facteur polaire.

	Bromure de triméthyl- benzyle à 0°	Bromure de benzyle à 0°	Aldéhyde salicylique	Anhydride benzoïque	Saponification des formanilides
Aniline	1	1	1	1	1
P. toluidine	0,64	0,57	0,5	0,25	0,85
P. pseudobutylaniline	0,47	0,52	0,5	0,36	0,59
P. nitraniline	41	—	—	—	instantanée

Donc quand la basicité croît, la vitesse est augmentée et inversement quand la basicité décroît.

Ce facteur polaire peut donc agir dans le même sens ou à l'opposé du facteur stérique suivant le caractère positif ou négatif du substituant en para, la structure n'intervenant pas ici.

Au contraire le facteur stérique dépendant de la structure du radical en ortho variera avec la ramification ; dans cette position les radicaux positifs n'influent que très peu sur la basicité mais tendent à la diminuer. Des deux facteurs : polaire et stérique, c'est le dernier qui jouera le rôle le plus important. Au contraire le groupe NO² abaisse la basicité notablement plus qu'en para, on mesure alors la superposition des deux facteurs qui ici jouent dans le même sens.

Les rapports des temps de demi-réaction sont consignés dans le tableau ci-dessous où l'on voit qu'ils grandissent quand le radical augmente sa ramification ou abaisse la basicité (cas de NO²).

	Bromure de triméthyl- benzyle à 0°	Bromure de benzyle à 0°	Aldéhyde salicylique à 69°	Anhydride benzoïque		Saponification des formanilides
				0°	69°	
Aniline	1	1	1	1		1
O. toluidine	4,3	1,7	3,4	8,6		1,4
Mésidine	4,5	2,5	13		5,5	20
O. pseudobutylaniline	8	4,5	16		7	—
O. nitraniline	60	—	—	—	—	instantanée

Il résulte donc de tout ceci que l'étude des amines au point de vue cinétique s'avère assez délicate étant donnée la diversité des facteurs entrant en jeu. En particulier, quand on voudra employer les vitesses de réactions pour déterminer la structure des amines, il faudra vérifier au préalable que les amines comparées sont de basicités voisines. Dans le cas contraire, il faudra prendre en considération l'influence du facteur polaire.

Enfin le solvant joue un rôle des plus importants. Avec l'aldéhyde salicylique et l'aniline dans

l'alcool benzylique à 0°

l'alcool absolu à 0° — 39° — 69°

le toluène à 39° — 69°

la ligroïne à 69°

On obtient les résultats suivants :

(rapports des temps pour la demi-réaction)

	0°	39°	69°
Alcool benzylique ..	1	—	—
Alcool absolu	35	1	1
Toluène	—	1173	636
Ligroïne	—		1440

On voit donc les différences énormes résultant de la nature du solvant en remarquant les valeurs différentes des températures auxquelles ont dû être effectuées ces diverses réactions. Le rapport des vitesses dans l'alcool benzylique et dans la ligroïne est telle qu'une réaction se faisant en un jour dans l'alcool benzylique exigerait plus d'un siècle pour se faire dans la ligroïne.

Il résulte donc de tout ceci que l'étude des amines au point de vue cinétique s'avère assez délicate étant donnée la diversité des facteurs entrant en jeu, facteurs pouvant agir dans le même sens ou se contraire suivant la nature et la place des constituants de la molécule étudiée.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	7
--------------------	---

INTRODUCTION	9
--------------------	---

CHAPITRE PREMIER

Préparation des amines grasses	13
OEnanthylamine	13
Amino-4-heptane	17
Diméthyl-2-4-amino-3-pentane	21
Ethyl-3-amino-3-pentane	26

CHAPITRE II

Oximation en fonction du Ph	35
-----------------------------------	----

CHAPITRE III

Réactions de condensation des amines grasses.....	39
Condensation avec les bromures d'aryle	39
Condensation avec le piperonal	47
Condensation avec l'oxalate dibenzyle	49
Saponification des dérivés formylés	50

CHAPITRE IV

Préparation des amines aromatiques	55
Para pseudobutylaniline	57
Ortho pseudobutylaniline	61
Mésidine	64

CHAPITRE V

Réaction de condensation des amines aromatiques	67
Influence du facteur polaire	72
Influence du facteur stérique	77
Influence du solvant	81
CONCLUSION	91
TABLE DES MATIERES	95

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE RHENIUM

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 7 août 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 8 août 1936.

*Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,*

L. BRUNTZ.

IMPRIMERIE LES PRESSES MODERNES

PALAIS-ROYAL, 96, GALERIE BEAUJOLAIS, PARIS (1^{er})

